

**Beiträge zur Chemie reiner und
substituierter
Antimon-Halogen-Verbindungen**

München 1962

Dieter Franz

Beiträge zur Chemie reiner und
substituierter
Aminen-Halogen-Verbindungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026



Beiträge zur Chemie reiner und substituierter Antimon-Halogen-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Dieter Franz

aus Berlin

München 1962

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max SCHMIDT

2. Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon WIBERG

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1962

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Meinen lieben Eltern
in tiefster Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1960 bis April 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max SCHMIDT durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Max SCHMIDT,

möchte ich für das meiner Arbeit gewidmete Interesse sowie für den mir jederzeit erteilten Rat und die stets gewährte Hilfe aufrichtig danken.

Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon WIBERG,

bin ich für seine großzügige finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>A. Aufgabenstellung</u>	1
<u>B. Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
<u>I. Untersuchungen über die Bildung</u> <u>von Antimonhalogenid-ätheraten</u>	2
1. Einleitung	2
2. Untersuchung des aus Antimonwasserstoff und Brom in Diäthyläther gebildeten Reaktionsproduktes . .	4
a) Bildung und Eigenschaften der Substanz; Literaturhinweise	4
b) Zusammensetzung des Produktes	5
c) Folgereaktionen der Verbindung	7
d) Zusammenfassung	10
3. Systematische Untersuchung der Antimontrihalogenid-diäthylätherate, -dioxanate und -tetrahydrofuranate	11
a) Allgemeines	11
b) Antimontrifluorid-ätherate	13
c) Antimontrichlorid-ätherate	15
d) Antimontribromid-ätherate	17
e) Antimontrijodid-ätherate	18
f) Zusammenfassung	21
4. Ausgewählte Untersuchungen über die Bildung von Antimonpentahalogenid-ätheraten	23
a) Allgemeines	23
b) Zur Adduktbildung von Antimonpentafluorid mit Äthern	24
c) Antimonpentachlorid-ätherate	25

d) Versuche zur Stabilisierung von Antimonpentabromid durch Diäthyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran	26
e) Zur Frage der Existenzmöglichkeit von Antimonpentajodid-ätheraten	29
f) Zusammenfassung	29
5. Die Dioxanate der Phenylantimon(III)-chloride . .	30
a) Allgemeines	30
b) Das Dioxanat des Phenylantimon(III)-dichlorids	31
c) Das Dioxanat des Diphenylantimon(III)-chlorids	31
d) Das Dioxanat des Triphenylantimons	32
e) Zusammenfassung	32
6. Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der Ergebnisse	33

II. Untersuchungen über den Abbau von Schwefelringen und -ketten durch Triphenylantimon

1. Problemstellung	37
2. Triphenylantimon als Modellsubstanz	38
a) Abbauversuche von Schwefelringen bei Temperaturen zwischen 20 und 80°C	39
aa) Versuche mit cyclo-Oktaschwefel	39
bb) Versuche mit cyclo-Hexaschwefel	40
cc) Zusammenfassung	42
b) Abbauversuche von Schwefel oberhalb von 150°C	43
aa) Allgemeines	43
bb) Versuche mit variierten Mengenverhältnissen von Triphenylantimon und Schwefel	45
cc) Versuche mit variierten Reaktions- temperaturen	47
dd) Zusammenfassung	48

III. Untersuchungen über die Thiolyse

<u>phenylsubstituierter Antimonchloride</u>	49
1. Problemstellung	49

	Seite
2. Die Thiolyse von Diphenylantimon(III)-chlorid . .	50
3. Die Thiolyse von Phenylantimon(III)-dichlorid . .	51
4. Die Thiolyse von Triphenylantimon(V)-dichlorid .	53
5. Zusammenfassung	54

C. Beschreibung der Versuche 55

I. Versuche zur Bildung von Antimonhalogenid-ätheraten 55

Allgemeines	55
1. Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel	55
2. Analytische Verfahren	55
a) Antimon-Bestimmung	55
b) Halogen-Bestimmung	56
c) Bestimmung der organischen Bestandteile . . .	56
3. Schmelzpunktsbestimmung	56
Versuche 1 - 31	56

II. Versuche zum Schwefelabbau durch Triphenylantimon . 84

Allgemeines	84
Versuche 32 - 46	85

III. Versuche zur Bildung von Phenylantimonsulfiden

<u>durch Thiolyse der entsprechenden Chloride</u>	99
Allgemeines	99
Versuche 47 - 55	99

D. Zusammenfassung 109

E. Literaturverzeichnis 111

F. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen 113

A. Aufgabenstellung

In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ war bei der Oxydation von in Äther gelöstem Antimonwasserstoff mit elementarem Brom das Auftreten eines dunkelroten bis rotbraunen Festkörpers beobachtet worden, von dem zu vermuten stand, daß es sich um das bisher unbekannte Antimonpentabromid oder ein Addukt dieser Verbindung handelte.

Ausgehend von der Klärung der Zusammensetzung des gefundenen Körpers sollte in systematischen Untersuchungen allgemein die Frage der Existenz von Antimonhalogenid-Addukten, insbesondere der entsprechenden Ätherate, geklärt werden.

In diese Problemstellung wurden sowohl die Antimon(III)- als auch die Antimon(V)-halogenide, sowie eine Auswahl substituierter Antimon(III)-halogenide einbezogen, da durch eine Komplexierung unter Umständen neue, interessante Verbindungen und gegebenenfalls die Staöilisierung sonst nur schwer zugänglicher oder schlecht handhabbarer Substanzen zu erwarten war.

In einem zweiten Teil dieser Arbeit sollte das Verhalten der gleichen Grundkörper, insbesondere der phenylsubstituierten Antimonhalogenide, gegenüber Schwefel und Schwefelwasserstoff studiert werden.

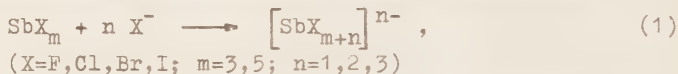
Als notwendige Stoffbeschränkung ergaben sich dabei einmal die Frage nach der abbauenden Wirkung von Triphenylantimon auf Schwefelringe und -ketten und zum anderen die Untersuchung ausgewählter Thiolysereaktionen von Phenylantimonchloriden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Untersuchungen über die Bildung von Antimonhalogenid-ätheraten

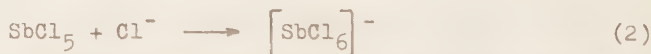
1. Einleitung

Von den Antimonverbindungen zeichnen sich vor allem die Halogenide durch ein bereitwilliges Ausbilden von Komplexverbindungen aus. Sowohl Antimontri- als auch Antimonpentahalogenide geben z.B. mit weiteren Halogenidionen zahlreiche Ionenkomplexe:

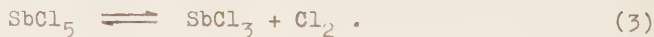


von denen einige überraschend stabil sind und sich in ihren Eigenschaften vom zugrundeliegenden Antimonhalogenid beträchtlich unterscheiden.

An einem Beispiel sei dies näher erläutert: Setzt man in der allgemeinen Gleichung (1) $\text{X} = \text{Cl}$, $m = 5$ und $n = 1$, so beschreibt sie gemäß:



die Bildung des stabilen Hexachloroantimonat(V)-ions aus dem relativ zersetzlichen Antimonpentachlorid. Das Komplexion ist z.B. hydrolysestabiler und wesentlich beständiger in der Oxydationsstufe +5 als das Antimonpentachlorid, welches in Umkehrung seiner Bildungsgleichung in Antimontrichlorid und Chlor zerfallen kann:



Diese für die Praxis bedeutsamen Eigenschaftsänderungen der Antimonhalogenide durch Komplexierung: verminderte Hydrolyseempfindlichkeit und erhöhte Stabilität lassen es sinnvoll erscheinen, nach anderen Komplexen mit solchen Eigenschaften zu suchen, in denen aber der chemische Charakter der gebundenen Halogenide

nicht so weitgehend verändert ist, wie das in den bisher erwähnten Ionenkomplexen der Fall ist. (Insbesondere legt die durch eine Komplexierung offenbar bewirkte Verhinderung der Einstellung des Zerfallsgleichgewichtes (3) die Hoffnung nahe, auch die bisher unbekannten Antimonpentahalogenide SbBr_5 und SbI_5 , bei denen jenes Gleichgewicht völlig auf der Zerfallsseite liegt, durch geeignete Komplexpartner zu stabilisieren und damit doch ihre Existenz zu ermöglichen.)

Im Rahmen dieser Überlegungen bietet sich eine nähere Untersuchung der Molekül- oder Neutralkomplexe der Antimonhalogenide an, in denen aufgrund der abgeschwächten Donatoreigenschaften und der Elektroneutralität der Komplexliganden die Grundmolekel kaum verändert wird. Solche Komplexe wären die Ätherate, Hydrate und Ammoniakate⁺⁾ der betreffenden Halogenide.

Von diesen Verbindungsgruppen kommen allerdings die letzteren beiden weniger in Betracht, da Wasser und Ammoniak als Komplexbildner selbst chemisch zu reaktionsfähig sind, und, obwohl sie sehr stabile Komplexe ergeben⁺⁺⁾, u.U. zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß geben können, insbesondere bei darauffolgenden Umsetzungen der gebildeten Komplexe.

Für das angestrebte Ziel, nämlich die Stabilisierung empfindlicher und zersetzlicher Antimonhalogenide durch chemisch möglichst inerte Reaktionspartner, verbleiben somit nur die Äther als Komplexbildner. Bei diesen jedoch erscheint es zweckmäßig, unterschiedliche Typen in die Betrachtung einzubeziehen, da offenkettige und cyclische Äther stark differierende Donatoreigenschaften aufweisen, womit sich auch die gegebenenfalls gebildeten Addukte hinsichtlich ihrer Eigenschaften unterscheiden werden. Daher wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen sowohl mit Diäthyläther, als auch mit Dioxan und Tetrahydrofuran als Komplexpartnern durchgeführt.

Die Beschreibung der Ergebnisse erfolgt dabei zugunsten einer vergleichenden Systematik getrennt nach Antimontri- und Antimonpentahalogeniden, und bei diesen jeweils wieder entsprechend der

⁺⁾ Zur Nomenklatur dieser Verbindungen vgl. Abschn. B.3.a., S. 11

⁺⁺⁾ Eine gute Übersicht über diese Verbindungsklassen findet sich in GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie²⁾.

Stellung des Halogens im Periodensystem. Den Abschluß bildet dann noch eine systematische Untersuchung der Phenylantimon(III)-chlorid-dioxanate.

An den Anfang aller dieser Untersuchungen seien jedoch die Beschreibung, Analyse und Folgereaktionen des Reaktionsproduktes aus Antimonwasserstoff und Brom in Äther gestellt, das in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ entdeckt worden war, und dessen Aufklärung den eigentlichen Anstoß zu dem 1. Teil der hier vorliegenden Arbeit gab.

2. Untersuchung des aus Antimonwasserstoff und Brom in Diäthyläther gebildeten Reaktionsproduktes

a) Bildung und Eigenschaften der Substanz; Literaturhinweise

Bei der Umsetzung von ätherischen Antimonwasserstofflösungen mit elementarem Brom im Überschuß oder in stöchiometrischem Verhältnis bildet sich in inertem Lösungsmitteln stets ein dunkelroter, fester Niederschlag¹⁾ (Versuche 1 bis 3). Die gebildete Substanz ist in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform unlöslich und in Äther nur wenig löslich; sie wird aber von Wasser und wäßriger Salzsäure sofort zersetzt, wobei die Bildung von Bromwasserstoff zu beobachten ist. Nach der Hydrolyse liegt das darin enthaltene Antimon in fünfwertiger Form vor. Das trockene Produkt ist stark hygroskopisch und erleidet im Vakuum Zersetzung.

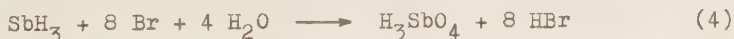
Die geschilderten Eigenschaften legen die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Substanz um das bisher unbekannte Antimonpentabromid bzw. sein Diäthylätherat^{†)} handeln könnte, obwohl W.BILTZ und K.JEEP³⁾ aus physikochemischen Untersuchungen keinerlei Hinweise auf die Existenz eines Bromids mit höher- als dreiwertigem Antimon erlangen konnten. In einer älteren Arbeit

^{†)} Siehe Fußnote S. 3.

von BERTHELOT und PETIT⁴⁾ findet sich jedoch der direkte Hinweis, daß Antimonwasserstoff und Brom in salzsaurer, kaliumbromidhaltiger Lösung unter Bildung von Antimonpentabromid miteinander reagieren, obwohl die Autoren ihr Reaktionsprodukt weder isolierten noch näher beschrieben. (Die Bildung der nicht-komplexierten Verbindung in wäßriger Lösung erscheint allerdings in höchstem Maße fraglich; wahrscheinlich beobachteten BERTHELOT und PETIT nur das Auftreten fünfwertigen Antimons und schlossen daraus auf die vorherige Bildung von Antimonpentabromid.) Eine bedeutend stärkere Stütze für die Hypothese über die Natur des eigenen Produktes ergab sich jedoch aus einer Arbeit von M.A.RAYNAUD⁵⁾, in der die Synthese eines Antimonpentabromid-diäthylätherats⁶⁾ der Zusammensetzung $\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ aus Antimon und Brom in Äther beschrieben wird. Allerdings charakterisiert RAYNAUD diese Verbindung als dunkelgraue, gut kristallisierte, beständige Substanz.

b) Zusammensetzung des aus Antimonwasserstoff und Brom
in Diäthyläther gebildeten Reaktionsproduktes

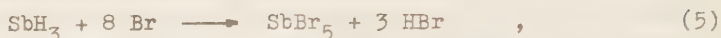
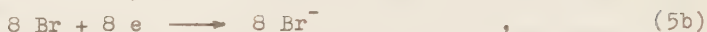
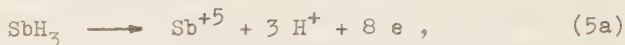
Bereits orientierende Analysen hatten gezeigt, daß das dunkelrote Produkt, das sich bei der Umsetzung ätherischer Antimonwasserstofflösungen mit Brom bildet, stets Antimon- und Bromwerte ergab, die über das Verhältnis 1 : 5 hinausgingen. Da dabei jedoch immer mit einem Überschuß des Oxydationsmittels gearbeitet worden war, bestand die Gefahr, daß elementares Brom in das Produkt mit eingebaut worden war und so zu Fehldeutungen Anlaß gab. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurden die entscheidenden Versuche in stöchiometrischem Ansatz ausgeführt, dem die von H.RECKLEBEN und A.GÜTTICH⁶⁾ für den Reaktionsablauf in wäßrigen Systemen angegebene Reaktionsgleichung:



zugrundegelegt wurde. Die gemäß dieser Bruttobilanz benötigten acht Oxydationsäquivalente könnten auch in wasserfreiem Milieu eine vollständige Oxydation des Antimonwasserstoffs zu fünfwer-

⁴⁾ Siehe Fußnote Seite 3.

tigem Antimon bewirken:

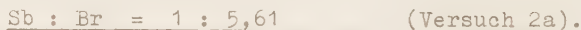


webei der in der Summengleichung (5) auftretende Bromwasserstoff tatsächlich immer beobachtet wurde.

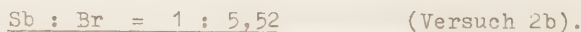
Aber auch, nachdem nun auf 1 Mol Antimonwasserstoff immer genau 8 Val Brom eingesetzt wurden, enthielten die isolierten Produkte über das Verhältnis von Sb : Br = 1 : 5 hinausgehende Brommengen (Versuche 1, 2, 3). Die Verhältnisswerte waren unter übereinstimmenden Versuchsbedingungen etwa reproduzierbar, wozu allerdings zu bemerken ist, daß die Analysen infolge der starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit und der hohen Zersetzlichkeit der Produkte z.T. stark streuende Werte lieferten. So wurde für ein Produkt aus ätherischer Antimonwasserstofflösung und Brom (in Tetrachlorkohlenstoff gelöst):



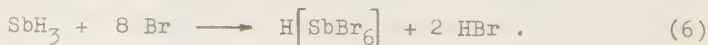
gefunden, und auch bei der Verwendung einer ätherischen Bromlösung ergab sich etwa identisch:



Wurde das letztere Produkt allerdings nur kurzzeitig im Vakuum-Exsikkator aufbewahrt, so nahm der Bromgehalt im Vergleich zum Antimonwert ab:



Trotzdem mußte aber aus den deutlich über dem Verhältnis 1 : 5 liegenden Werten gefolgert werden, daß es sich bei dem isolierten Produkt nicht um ein nach Gleichung (5) entstandenes Antimonpentabromid handeln konnte, sondern daß vielmehr ein Drittel des gleichfalls gebildeten Bromwasserstoffs komplex unter Ausbildung der ebenfalls in freier Form bisher unbekannten Hexabromoantimon(V)-säure gebunden wurde:

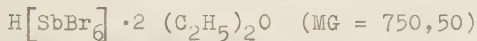


(Das Hydrat dieser Verbindung: $\text{H}[\text{SbBr}_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist allerdings in der Literatur beschrieben³⁴⁾.)

In der Tat wurde unter sehr schonenden Bedingungen und größtmöglicher Vorsicht bei den Analysen ein den Werten 1 : 6 sehr ange-
näherstes Sb : Br-Verhältnis gefunden:

$$\underline{\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,91} \quad (\text{Versuch 3}).$$

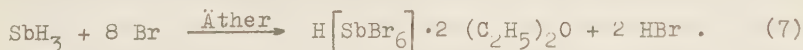
Allerdings konnte es sich bei den isolierten Produkten auch nicht um die freie Säure $\text{H}[\text{SbBr}_6]$ handeln, sondern in Analogie zu ihrem eben erwähnten Hydrat und zu der "homologen" Hexachloroantimon(V)-säure, die ebenfalls stets hydratwasserhaltig in der Zusammensetzung $\text{H}[\text{SbCl}_6] \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ anfällt⁷⁾, mußte hier ein Ätherat vorliegen. Der gebundene Äther konnte durch Zersetzung der Substanz nachgewiesen werden (Versuch 6) und gab sich vor allem in der reproduzierbaren Differenz der Summe der Analysenwerte von Antimon und Brom gegen 100 % zu erkennen. Danach, insbesondere nach den unter großer Vorsicht gewonnenen Werten aus Versuch 3 dürfte es sich um das Diätherat der Hexabromoantimon(V)-säure handeln:



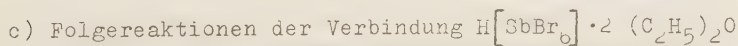
berechnet: Sb = 16,22 %; Br = 63,89 %; Sb : Br = 1 : 6

gefunden: Sb = 16,31 %; Br = 63,43 %; Sb : Br = 1 : 5,91

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß dem aus Antimonwasserstoff, Brom und Diäthyläther in wasserfreiem Medium geöildeten, dunkelroten, feuchtigkeitsempfindlichen und leicht zersetzlichen Produkt im Idealfall die Zusammensetzung des bisher unbekannten Diätherats der freien Hexabromoantimon(V)-säure zukommt. Die formelmäßige Beschreibung dieser Erkenntnis muß in Erweiterung von Gleichung (6) also lauten:



Die tatsächliche Zusammensetzung der Substanz ist aber wesentlich von den Darstellungs- und Aufbewahrungsbedingungen abhängig.

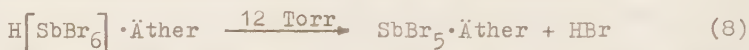


Wie schon mehrfach erwähnt ist das aus Antimonwasserstoff, Brom und Diäthyläther gebildete Diätherat der Hexabromoantimon(V)-säure nicht sehr stabil. Insbesondere unter vermindertem Druck ändert sich seine Zusammensetzung, wobei es in erster Linie Brom

verliert (vergl. Versuch 2b). Eine an das Wasserstrahlvakuum angeschlossene Probe ergab z.B. nach 5 Stunden nur noch eine Zusammensetzung:

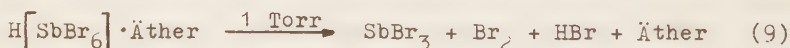


wobei das resultierende Produkt sich aber äußerlich kaum verändert hatte und auch noch fast die gleiche Menge gebundenen Äther enthielt. Offensichtlich wird also bei 12 Torr nach:



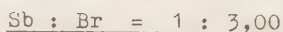
zunächst nur der komplex gebundene Bromwasserstoff abgegeben, wobei die Substanz allmählich die Zusammensetzung eines Antimonpentabromid-ätherats annimmt.

Führt man die Vakuum-Zersetzung jedoch im Ölpumpenvakuum durch, so gibt die Substanz bereits nach kurzer Zeit (besonders rasch bei zusätzlichem Erwärmen) Brom und Äther ab, wobei sie sich zunehmend aufhellt (Versuch 6). Aus dem Zersetzungsrückstand lassen sich schließlich durch Sublimation analysen- und schmelzpunktsreine Kristalle von Antimontribromid isolieren, so daß die Zersetzung des Hexabromoantimon(V)-saure-ätherats bei 1 Torr nach:



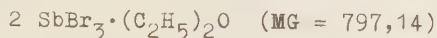
verlaufen muß.

Eine dritte Art der Zersetzung wurde schließlich noch bei dem Versuch gefunden, das Reaktionsprodukt aus Antimonwasserstoff, Brom und Diäthyläther zwecks weiterer Reinigung aus Tetrachlorkohlenstoff umzukristallisieren (Versuch 5). In diesem Lösungsmittel "löste" sich die Substanz aber nur zögernd und unter ständiger Bromabgabe, und beim Abkühlen kristallisierten fast farblose, stark gefiederte Kristallnadeln aus. Diese zeigten nach nochmaligem Umkristallisieren aus trockenem Tetrachlorkohlenstoff einen Schmelzpunkt von 117-120°C, konnten also kein Antimontribromid (Fp. 97°C) sein, obwohl sie analytisch exakt das Verhältnis:



ergaben. Allerdings betrug die Summe der Antimon- und Bromwerte

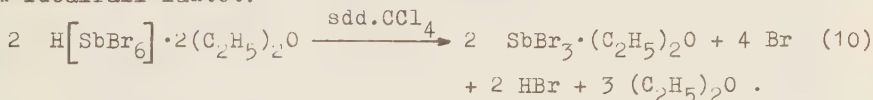
nur 90,88 %. Da die erhaltenen Kristalle aber weder feuchtigkeitsempfindlich noch sonst irgendwie zersetzlich waren, müssen die gegen 100 % fehlenden 9,12 % von gebundenem Äther herrühren, unter welcher Voraussetzung dem Produkt die Zusammensetzung eines bisher nicht in der Literatur beschriebenen^{*)} 2:1-Ätherats des Antimontribromids zukäme:



	berechnet	gefunden
Sb	30,55 %	30,56 %
Br	60,15 %	60,32 %
Äther	9,30 %	9,12 % (als Diff.ges.100)
Sb : Br	1 : 3	1 : 3

Daß die neue Verbindung in der Tat gebundenen Äther enthält, zeigt sich darin, daß sie beim Erhitzen im Wasserstrahlvakuum, noch rascher im Ölpumpenvakuum, unter "Verwittern" an Gewicht verliert und schließlich in reines Antimontribromid (Fp. 97-98°C) übergeht.

Im Gegensatz zur Zersetzung des Hexabromoantimon(V)-säure-ätherats im Vakuum bei 1 Torr also (Gleichung (6)) wird durch Erwärmen der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff ein Teil des gebundenen Äthers zurückgehalten, wofür die stöchiometrische Beschreibung im Idealfall lautet:



Um nun diese Zersetzungsgleichung und vor allem das danach gebildete, bisher unbekannte Antimontribromid-ätherat weiter zu stützen, wurde versucht, das letztere aus seinen Komponenten darzustellen. (Dieser Versuch gab u.a. auch den Anstoß zu einer systematischen Erforschung der Antimonhalogenid-ätherate allgemein, die in den folgenden Kapiteln beschrieben wird.)

In der Tat gelang es, aus Antimontribromid und Diäthyläther in Tetrachlorkohlenstoff identische Kristalle zu erhalten, die sowohl dem Schmelzbereich nach als auch vor allem ihrer analytischen

^{*)} Vergl. dazu S. 17.

Zusammensetzung zufolge als das gleiche Antimontribromid-diäthylätherat $2 \text{ SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ angesprochen werden mußten (Versuch 7). Damit dürfte an der Existenz eines solchen Komplexes und weiterhin an seiner Bildung bei der Zersetzung des Hexabromoantimon(V)-säure-ätherats (Gleichung (10)) kein Zweifel mehr bestehen.

d) Zusammenfassung

Aus Antimonwasserstoff und elementarem Brom in Äther bildet sich eine dunkelrote, feuchtigkeitsempfindliche und zersetzliche Substanz, die nicht, wie ursprünglich angenommen, ein Antimonpentabromid-ätherat darstellt, sondern über dieses hinaus den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff komplex gebunden enthält und im Idealfall die Zusammensetzung eines Hexabromoantimon(V)-säure-bisdiäthylätherats erreicht.

Die Zersetzung dieser Verbindung kann, je nach den angewandten Bedingungen, in drei verschiedenen Richtungen verlaufen:

- a) unter Abgabe des gebundenen Bromwasserstoffs in Richtung auf ein Antimonpentabromid-ätherat;
- b) bei Totalzersetzung unter Bildung von reinem Antimontribromid;
- c) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung eines neuen, bisher unbekannten Antimontribromidkomplexes, der Verbindung $2 \text{ SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vom Fp. $116-120^\circ\text{C}$.

Die zuletzt genannte Verbindung zerfällt beim Erhitzen im Vakuum ebenfalls unter Bildung von Antimontribromid; sie bildet sich in Umkehrung dieses Zerfalls auch aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff.

3. Systematische Untersuchung der Antimontrihalogenid- diäthylätherate, -dioxanate und -tetrahydrofuranate

a) Allgemeines

Der im folgenden beginnenden systematischen Beschreibung der Antimontrihalogenid-Ätherkomplexe sei eine kurze Bemerkung zu ihrer Nomenklatur vorausgeschickt. Obwohl nämlich in dieser Arbeit die "Neuen Richtsätze für die anorganisch-chemische Nomenklatur"⁸⁾ möglichst vollständig berücksichtigt wurden, erschien es nicht zweckmäßig, sie auch bezüglich der hier untersuchten Verbindungen anzuwenden. Aufgrund jener Richtsätze hätte z.B. die auf den Seiten 9 und 10 beschriebene neue Verbindung $2 \text{ SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ den Namen Bis-antimon(III)-bromid-diäthyläther erhalten müssen. Diese Benennung brächte jedoch weder den Charakter der Substanz als eine stabile, gut kristallisierte Verbindung mit eigenem Schmelzpunkt zum Ausdruck, noch kennzeichnete sie ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Verbindungs-klasse, nämlich den "Ätheraten" im allgemeinen und den Diäthylätheraten im besonderen. Gerade um eine solche Systematik sollte es jedoch in der vorliegenden Arbeit gehen, weshalb in allen fraglichen Fällen an der alten Bezeichnungsweise (also auch: "Dioxanate", "Tetrahydrofuranate", "Ammoniakate" usw.) festgehalten wurde. -

Die Antimontrihalogenide sind gut zugängliche, ausgezeichnet kristallisierte, aber, mit Ausnahme des Antimontrijodids, stark hydrolyseempfindliche Substanzen. Ihre wichtigsten Eigenschaften, wie Schmelz- und Siedepunkt, Dichte, Farbe und Hygroskopizität sind in Tabelle 1, S. 12, wiedergegeben.⁺)

Schon ihre große Empfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchtigkeit zeigt, daß das zentrale Antimonatom einer "Schalenerweiterung" über das vorliegende Elektronenoktett (p^3 -Hybridisierung mit freiem s-Elektronenpaar) hinaus sehr zugänglich ist. Die Antimon-

⁺) Die in Tabelle 1 und im weiteren Verlauf der Arbeit angegebenen physikalischen Daten stammen, wenn nicht anders vermerkt, aus dem von H.U.v. VOCSE⁹⁾ herausgegebenen "Handbuch der Chemie".

	Fp. [°C]	Kp. [°C]	d [g·cm ⁻³]	Farbe	Hygroskopizität
SbF ₃	292	376	4,38	weiß	+
SbCl ₃	72	223	3,14	weiß	++
SbBr ₃	97	288	4,15	gelbl.-weiß	+
SbI ₃	170	401	4,85	rot	-

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der Antimontrihalogenide

trihalogenide sollten daher auch mit Äthern wie Diäthyläther, Dioxan und Tetrahydrofuran in einer Akzeptor-Donator-Reaktion reagieren, und in der Tat ergibt die Durchsicht der Literatur etliche Hinweise auf solche Umsetzungen. Diejenigen davon, die zu definierten Addukten führten oder solche wenigstens vermuten ließen, sind in der folgenden Tabelle 2 unter Angabe ihrer molaren Zusammensetzung sowie des entsprechenden Fundortes angegeben; eingeklammerte Werte beziehen sich auf nicht in Substanz isolierte oder durch neuere Arbeiten fraglich gewordene Addukte.

	Diäthyläther	Dioxan	Tetrahydrofuran
SbF ₃	-	-	-
SbCl ₃	(2:1) ¹⁰), ¹¹)	<u>2:3</u> , (1:2) ¹²)	-
SbBr ₃	(1:4), (1:2) ¹³) (2:1) ¹⁴)	<u>2:3</u> ¹²)	-
SbI ₃	-	-	-

Tab. 2. Bisher bekannte Antimontrihalogenid-ätherate

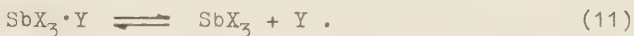
Es sind also bisher weder Antimontrifluorid- noch Antimontrijodid-ätherate bekannt, ebenso in keinem Fall ein Tetrahydrofuranat. Auch die beschriebenen Diäthylätherate wurden bisher nicht in Substanz isoliert.

Von den jeweiligen Literaturangaben wird jedoch noch ausführlich in den entsprechenden Kapiteln die Rede sein. -

Ehe nun näher auf die einzelnen Halogenide und ihre Addukte

eingegangen wird, sei an dieser Stelle noch eine Vorbemerkung zu den wiederzugebenden Schmelzpunktsbestimmungen der untersuchten Komplexe gemacht, die in den allermeisten Fällen einen Schmelzbereich von 3-5°C ergaben. Derartige "unscharfe" Schmelzpunkte rühren nämlich nicht wie bei den Verbindungen erster Ordnung von eventuellen Verunreinigungen her.

Die hier untersuchten Addukte stellen ja Molekülverbindungen dar, deren einer Komplexpartner einen relativ hohen Dampfdruck besitzt, und die sich daher beim Erwärmen schon weit vom tatsächlichen Schmelzpunkt entfernt zu zersetzen beginnen. (Vergl. z.B. die Angaben für das Antimontrifluorid-dioxanat auf S. 64.) Eine solche Zersetzung in die Komponenten tritt in geringem Maße selbst beim Erhitzen der Substanzen in einem abgeschlossenen Raum ein, obwohl sich unter diesen Bedingungen infolge der Druckerhöhung bald ein Gleichgewicht zwischen den Zersetzungsprodukten und der noch unzersetzten Substanz einstellt:



Dadurch wird aber eine völlige Spaltung der Komplexe vor dem Erreichen ihrer Schmelzpunkte verhindert, so daß in abgeschlossenen Systemen einigermaßen scharfe und reproduzierbare Schmelzintervalle zu erhalten sind. Deshalb wurden alle Schmelzpunktsbestimmungen in zugeschmolzenen Röhren durchgeführt. (Zur technischen Ausführung der Bestimmungen siehe Teil C.I.Allg.3., Seite 56.)

b) Antimontrifluorid-ätherate

Antimontrifluorid ist eine weiße, kristalline Substanz, die an feuchter Luft zerfließt und sich dabei unter Abgabe von Fluorwasserstoff zersetzt. Sein ungewöhnlich hoher Schmelzpunkt (292°C) weicht stark von dem zu erwartenden Wert in der Schmelzpunktsreihe der Antimontrihalogenide ab, wie aus Tabelle 1 (S.12) deutlich wird. Diese Anomalie kann durch den sehr hohen partiellen Ionencharakter der Sb-F-Bindung erklärt werden (nach PAULING¹⁵⁾ bei einem Elektronegativitätsunterschied von 4,0 - 1,8 = 2,2 etwa 70 %!). Obwohl diese Tatsache eine Adduktbildung weniger wahrscheinlich macht, (wofür auch das Fehlen jeglicher

Angaben in der Literatur zu sprechen scheint - Tabelle 2, S.12), wurden trotzdem Versuche zur Ätheratbildung von Antimontrifluorid durchgeführt.

Mit Diäthyläther konnte allerdings in der Tat keine eindeutige Verbindungsbildung festgestellt werden (Versuche 8, 9). Antimontrifluorid ist in diesem Medium kaum löslich, was nach den einleitenden Bemerkungen über seinen Bindungscharakter nicht wundert, und weshalb auch die präparative Darstellung eines Antimontrifluorid-diäthylätherats nicht sehr aussichtsreich erscheint. Allerdings ließ sich beim Einengen einer mit SbF_3 gesättigten Lösung stets eine äußerst geringe Menge eines weißen Festkörpers isolieren, der sehr hygroskopisch war und sich deswegen nicht näher identifizieren ließ. Nach längerem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß zersetzte er sich unter Schwarzfärbung und Fluorwasserstoffbildung, was immerhin den möglichen Gehalt von Diäthyläther anzeigt. Die Versuche wurden jedoch nicht fortgesetzt.

Dagegen ergab sich mit Dioxan eindeutig und reproduzierbar die Bildung eines Antimontrifluorid-dioxanats der molaren Zusammensetzung 1 : 1 (Versuch 10):



berechnet: Sb = 45,62 %; Dioxan = 33,08 %

gefunden: Sb = 46,09 %; Dioxan = 31,78 %

Die neue Verbindung bildet farblose, über Calciumchlorid bei 12 Torr längere Zeit stabile Kristalle vom Schmelzpunkt 162-167°C, zerfällt jedoch bei 12 Torr über konzentrierter Schwefelsäure allmählich, beim Erwärmen auf 100°C rasch wieder in die Komponenten.

Aus Tetrahydrofuran schließlich wurde unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur das eingesetzte Antimontrifluorid analysenrein zurückgewonnen (Versuch 11). Es wurden jedoch auch während der Umsetzungen und beim Trocknen der isolierten Produkte keinerlei Hinweise auf die Existenz eines Antimontrifluorid-tetrahydrofuranats erhalten.

c) Antimontrichlorid-ätherate

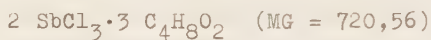
Antimontrichlorid bildet farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 72°C , die außerordentlich hygroskopisch sind und daher an der Luft rasch zerfließen. Die Bildung eines Hydrats stöchiometrischer Zusammensetzung konnte dabei nicht beobachtet werden, doch läßt schon die Tatsache, daß Antimontrichlorid mit dem formal einfachsten offenkettigen Äther R-O-R , nämlich Wasser ($\text{R} = \text{H}$), bereitwillig reagiert, auf eine Adduktbildung mit Äthern schließen.

So erwähnte J.NICKLES¹³⁾ bereits 1861, daß sich Antimontrichlorid in Diäthyläther unter Bildung einer Verbindung löst, die er allerdings nicht näher charakterisierte. N.S.KURNAKOV und Mitarbeiter¹⁰⁾ folgerten später aus Viskositätsmessungen im System Antimontrichlorid-Diäthyläther die Existenz einer Verbindung $2 \text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, deren Bildung nach elektrochemischen Untersuchungen von M.USSANOWITSCH und F.TERPUGOW¹¹⁾ im gleichen System als erwiesen anzusehen ist, obwohl weder die einen noch die anderen Autoren den fraglichen Komplex in Substanz isolierten. Zwischen Antimontrichlorid und Dioxan fanden C.J.KELLEY und P.A.McCUSKER¹²⁾ ein Addukt der Zusammensetzung $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, das farblose, an der Luft stabile Kristalle darstellt und Schmelzgrenzen von $129\text{--}132^{\circ}\text{C}$ besitzt. Weiterhin wird von den gleichen Autoren noch ein Addukt der Zusammensetzung $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ erwähnt, allerdings ohne Angabe des Schmelzbereiches und weiterer Daten.

Auf eine Komplexbildung zwischen Antimontrichlorid und Tetrahydrofuran findet sich in der Literatur kein Hinweis.

Bei den eigenen Untersuchungen konnte aus Lösungen von Antimontrichlorid in Diäthyläther kein kristallines Addukt beider Verbindungen isoliert werden (Versuch 12). Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben zwar immer zähflüssige, schwach grünlich gefärbte Öle, die jedoch auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen waren und wahrscheinlich durch wechselnde Mengen von zurückgehaltenem Äther verunreinigtes Antimontrichlorid darstellten. Natürlich ist auch die Möglichkeit der Bildung eines flüssigen Komplexes vorhanden, doch wurde diese Frage nicht weiter untersucht.

In einer Umsetzung zwischen Antimontrichlorid und Dioxan konnte das von KELLEY und McCUSKER beschriebene Antimontrichlorid-dioxanat der Zusammensetzung $2 \text{ SbCl}_3 \cdot 3 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ in 94,1 % der theoretischen Menge, bezogen auf das eingesetzte Antimontrichlorid, analysenrein gewonnen werden (Versuch 13). Die ausgezeichnet kristallisierende Substanz wird bei 12 Torr über konzentrierter Schwefelsäure nicht zersetzt und ist auch an feuchter Luft völlig stabil, was eine äußerst interessante Eigenschaftsänderung des komplex gebundenen Antimontrichlorids bedeutet. Die Schmelzgrenzen der Verbindung wurden in den eigenen Versuchen reproduzierbar zu 157-160°C beobachtet; diese Werte liegen um etwa 30°C über den Angaben der obigen Autoren (129-132°C)¹²⁾, doch besteht analytisch kein Zweifel, daß es sich um ein Produkt der Zusammensetzung 2 : 3 handelt:



berechnet: Sb = 33,80 %; Cl = 29,52 %

gefunden: Sb = 33,59 %; Cl = 29,45 % .

Ein Hinweis auf das von KELLEY und McCUSKER ebenfalls erwähnte 1 : 2-Addukt zwischen Antimontrichlorid und Dioxan (s.o.) wurde bei den eigenen Untersuchungen nicht erhalten.

Wenn man bei der Zusammengabe von Antimontrichlorid und Tetrahydrofuran durch gute Kühlung für die Abführung der entstehenden Reaktionswärme sorgt und dadurch die Gefahr der Bildung von Zersetzungsprodukten durch Ätherspaltung (s. Abschnitt B.I.6., S. 34) vermeidet, lassen sich aus dem Reaktionsgemisch farblose, bei 12 Torr über Calciumchlorid stabile, über konzentrierter Schwefelsäure dagegen schon zersetzliche Kristalle vom Schmelzpunkt 54-57°C isolieren, die auf 1 Mol SbCl_3 1 Mol Tetrahydrofuran enthalten und somit das erste Tetrahydrofuranat eines Antimonhalogenids darstellen (Versuch 14):



berechnet: Sb = 40,55 %, Cl = 35,43 %

gefunden: Sb = 40,47 %; Cl = 35,06 %

Damit ist also erwiesen, daß auch Tetrahydrofuran als Komplexpartner in Antimonhalogenid-Neutralkomplexen fungieren kann.

d) Antimontribromid-ätherate

Antimontribromid stellt gelblich-weiße, seidenglänzende Kristalle dar, die bei längerem Aufbewahren bei Zimmertemperatur einen Stich ins Bräunliche bekommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 97°C . Obwohl auch Antimontribromid aus der Luft noch Feuchtigkeit anzieht, ist es doch weit weniger hygroskopisch als das zuvor besprochene Antimontrichlorid. (Vergl. auch Tab. 1, S. 12.) Während in der Literatur keine Angaben über eine Umsetzung mit Tetrahydrofuran zu finden sind, beschreiben C.J.KELLEY und P.A. McCUSKER¹²⁾ wiederum ein Dioxanat der Verbindung, das bei $155\text{--}164^{\circ}\text{C}$ schmelzen soll, und dem analog zu dem oben beschriebenen Chlorid-dioxanat ebenfalls die Zusammensetzung 2 : 3 zugerechnet wird. - Bezüglich der Adduktbildung von Antimontribromid mit Diäthyläther beschreibt J.NICKLES¹³⁾ zwei flüssige Verbindungen mit dem Molverhältnis 1 : 4 bzw. 1 : 2, deren Existenz jedoch bereits von M.USANOVIC und V.SEREBRENNIKOV¹⁴⁾ bestritten wird. Die letzten beiden Autoren leiten aus elektrochemischen Untersuchungen des Systems Antimontribromid-Diäthyläther wie für das Antimontrichlorid (S. 15) nur ein Produkt der molaren Zusammensetzung 2 : 1 ab, ohne ein solches allerdings isoliert zu haben.

Wie jedoch schon in anderem Zusammenhang berichtet wurde (S. 8ff), konnte ein solches Diäthylätherat auf zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Wegen dargestellt werden (Versuch 5, 7), womit die Untersuchungen der russischen Autoren für den vorliegenden Fall vollauf bestätigt wurden. Die Verbindung $2 \text{ SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ bildet farblose, gefiederte Kristalle vom Schmelzpunkt $117\text{--}120^{\circ}\text{C}$ und ist bei 12 Torr über konzentrierter Schwefelsäure stabil. Sie stellt somit das erste in Substanz isolierte Antimontrihalogenid-diäthylätherat definierter Zusammensetzung dar.

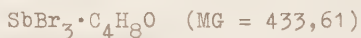
Ebenso wie beim Antimontrichlorid (S. 16) konnten auch beim Antimontribromid die Angaben KELLEYS und McCUSKERS über die Dioxanatbildung durch eigene Untersuchungen bestätigt werden (Versuch 15). In etwas geringerer Ausbeute als dort (73,3 % d.Th.) wurde auch hier ein ausgezeichnet kristallisierendes, farbloses Produkt isoliert, das allerdings ganz schwach hygroskopisch ist, doch

dem analytisch eindeutig die Zusammensetzung $2 \text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ zukommt. Die Schmelzgrenzen dieser Substanz wurden aber wieder anders als bei den obigen Autoren gefunden: $120-126^\circ\text{C}$. Ein Vergleich der Werte des Antimontrichlorid- und des Antimontribromid-dioxanats (Tabelle 3) läßt jedoch vermuten, daß in der bereits mehrfach zitierten Arbeit eine Vertauschung der entsprechenden Daten der sehr ähnlichen Verbindungen unterlaufen ist.

	KELLEY, McCUSKER ¹²⁾	eigene Werte
$2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$129-132^\circ\text{C}$	$157-160^\circ\text{C}$
$2 \text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$155-164^\circ\text{C}$	$120-126^\circ\text{C}$

Tab. 3. Schmelzpunkte der Antimontrichlorid- und -bromid-dioxanate

Die Ähnlichkeit in der Adduktbildung zwischen Antimontrichlorid und Antimontribromid kommt weiterhin in der Tatsache zum Ausdruck, daß es durch vorsichtige Umsetzung des letzteren mit Tetrahydrofuran ebenfalls gelang, sein Tetrahydrofuranat zu isolieren (Versuch 16). Dem Komplex, der scharf bei $71-73^\circ\text{C}$ schmilzt und über Calciumchlorid bei 12 Torr unbeschränkt haltbar ist, muß gleichfalls die Zusammensetzung 1 : 1 zukommen, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der berechneten und der gefundenen Analysenwerte zeigt:



berechnet: Sb = 28,08 %; Br = 55,29 %

gefunden: Sb = 28,02 %; Br = 55,28 % .

Die neue Verbindung bildet farblose Kristalle von verwittertem Aussehen, ist an der Luft mäßig hygroskopisch und wird bei 12 Torr über konzentrierter Schwefelsäure unter Abgabe von Tetrahydrofuran zersetzt.

e) Antimontrijodid-ätherate

Antimontrijodid tritt in Form von rubinroten, trigonalen

Kristallen auf und besitzt einen Schmelzpunkt von 170°C . Die Verbindung ist an der Luft beständig und im Gegensatz zu Antimontrichlorid und Antimontribromid nicht hygroskopisch¹⁶⁾ (vgl. Tab. 1, S. 12). Diese Tatsache wird aus einer Betrachtung des Verhältnisses der Ionenradien (Tabelle 4) bzw. der Atomradien (Tabelle 5) in den Antimontrihalogeniden verständlich, wonach das relativ kleine Antimonatom (-ion) von den relativ großen Jodatomen (Jodionen) völlig abgeschirmt wird, so daß kein nukleophiler Angriff der Wassermoleküle stattfinden kann.

Sb^{+3}	F^{-}	Cl^{-}	Br^{-}	I^{-}
0,92	1,36	1,81	1,95	2,16

Tab. 4. Ionenradien in Å der Sb^{+3} -¹⁷⁾
und Halogenidionen¹⁸⁾

Sb	F	Cl	Br	I
1,41	0,64	0,99	1,14	1,33

Tab. 5. Atomradien in Å für die einfach kovalente
Bindung von Antimon und Halogenen

Eine solche "Abschirmung" des Zentralatoms sollte aber auch die Bildung von Ätheraten unmöglich machen oder zumindest sehr erschweren. In der Tat findet sich in der Literatur kein Hinweis auf die Bildung eines Antimontrijodid-diäthylätherats, -dioxanats oder -tetrahydrofuranats.

Auch eigene Versuche führten im Falle des Diäthylätherats zu Mißerfolgen (Versuche 17 und 18). Es wurden zwar bei tiefen Temperaturen Kristalle beobachtet, die sich jedoch bei Zimmertemperatur und völliger Befreiung vom Lösungsmittel unter Rotfärbung ölig zersetzten, so daß nicht entschieden werden konnte, ob es sich um einen gelben Äther-Komplex (vergl. das im folgenden beschriebene Dioxanat!) oder möglicherweise um eine der von J.P.COOKIE²¹⁾ beschriebenen grünlich-gelben rhombischen oder monoklinen Antimontrijodid-Modifikationen handelte. Der ersten Annahme ist allerdings der Vorzug zu geben (Versuch 17).

Angefügt sei noch, daß die Literaturangaben über die Löslichkeit von Antimontrijodid in Diäthyläther sehr unterschiedlich sind: während R.W.E.MacIVOR¹⁶⁾ und J.NICKLES²²⁾ eine Zersetzung unter Bildung von festem, gelben Oxidjodid und einer braunen Flüssigkeit beobachteten, erhielten sowohl S.KATO und F.SOMENO²³⁾ als auch R.H.POTTERILL und O.J.WALKER²⁴⁾ und E.COHEN und H.R.BRUINS²⁵⁾ klare, gelbe Lösungen von allerdings nur geringer Konzentration (maximal $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l SbI_3). Bei den eigenen Untersuchungen wurden beide Erscheinungen ebenfalls beobachtet (Versuch 17), und zwar zeigte es sich, daß frisch getrockneter, absolut wasserfreier Äther wenig Antimontrijodid zu einer klaren gelben Lösung löst. Verwendet man jedoch feuchten Äther oder ein schon vor längerer Zeit absolutiertes Lösungsmittel, ergeben sich mit dem Jodid die oben beschriebenen Zersetzungserscheinungen. Da also vermutlich ein, wenn auch u.U. sehr geringer Wassergehalt die entscheidende Rolle spielt, kann man ferner folgern, daß es sich bei der Zersetzungsreaktion um eine durch Spuren von Jodwasserstoff, die sich hydrolytisch aus dem Antimontrijodid gebildet haben müssen, katalysierte Ätherspaltung handelt. (Vergl. dazu auch Abschnitt B.I.6., S.34.)

In absolutem Dioxan ist Antimontrijodid ebenfalls mit gelber Farbe, allerdings in höheren Konzentrationen als in Diäthyläther löslich. Aus einer heiß gesättigten, klaren Lösung fallen beim Abkühlen auf Zimmertemperatur rein gelbe Kristalle aus (Versuch 19), deren Farbe wie vor allem deren niedrige Schmelzgrenzen ($130-134^\circ\text{C}$ unter Rotfärbung) auf eine Adduktbildung zwischen beiden Reaktionspartnern schließen lassen. Dieses Addukt gibt jedoch bei 12 Torr über Calciumchlorid das gebundene Dioxan sehr schnell wieder ab, wobei es über eine allmähliche Verfärbung über orange nach rot schließlich in analysenreines Antimontrijodid (Fp. 170°C) übergeht. Nimmt man die Trocknung der gelben Kristalle jedoch unter schonenderen Bedingungen vor (über Calciumchlorid unter Atmosphärendruck), so behalten sie ihre gelbe Farbe, und ihre Analyse bestätigt die Bildung einer neuen Verbindung zwischen Antimontrijodid und Dioxan, der die Zusammensetzung 2 : 3 zukommt (Versuch 20):



berechnet: Sb = 19,20 %; I = 60,00 %

gefunden: Sb = 19,18 %; I = 60,67 %

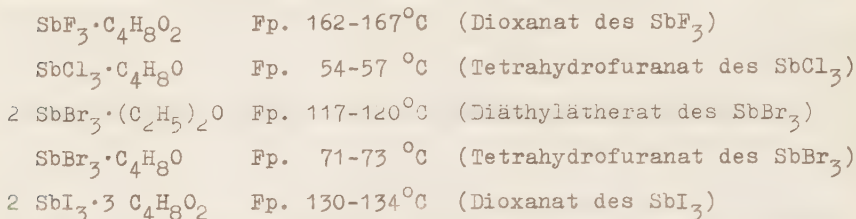
Der rein gelbe Komplex ist über Calciumchlorid unter Atmosphärendruck im geschlossenen Gefäß stabil; an der freien Luft zersetzt er sich unter Dioxanabgabe und allmählicher Verfärbung über orange nach rot wieder zu Antimontrijodid. Für dieses Addukt liegt also das Gleichgewicht (11) (S. 13) unter Normalbedingungen bereits völlig auf der Zerfallsseite.

Nachdem beim Antimontrijodid in Übereinstimmung mit der eingangs aufgestellten Hypothese kein Diäthylätherat und nur ein sehr zersetzliches Dioxanat isoliert werden konnten, erschienen Umsetzungen mit Tetrahydrofuran von vorneherein nicht sehr aussichtsreich. Es war nämlich bisher in allen Fällen beobachtet worden, daß Dioxan die weitaus stabilsten Komplexe liefert und daß die Tetrahydrofuranate vergleichsweise eine viel geringere Bildungstendenz zeigen. (Siehe auch Abschnitt B.I.6., S. 35.) Bei einer trotzdem durchgeführten Umsetzung zwischen Antimontrijodid und Tetrahydrofuran bestätigte sich diese Beobachtung, obwohl beide Substanzen schon bei Zimmertemperatur, allerdings unter Zersetzung, miteinander reagierten (Versuch 21). Aus den rotbraunen, schlammigen Zersetzungsprodukten konnte keine kristalline Substanz isoliert werden; es ist aus dem Verlauf der Umsetzung auch anzunehmen, daß alles eingesetzte Antimontrijodid mit dem Tetrahydrofuran unter Ätherspaltung, also unter Jodabgabe, reagiert.

f) Zusammenfassung

Bei der systematischen Untersuchung der Umsetzungen zwischen Antimontrihalogeniden und Diäthyläther, Dioxan und Tetrahydrofuran konnte ein großer Teil der fehlenden Verbindungen (Tabelle 2, S. 12) aufgefunden werden. In einem Fall (Antimontrifluorid-Tetrahydrofuran) wurde allerdings nur unverändertes Ausgangsprodukt zurückerhalten, und mehrfach wurden Zersetzungserscheinungen der eingesetzten Reaktionsteilnehmer beobachtet.

Außer den bereits bekannten Komplexen wurden die folgenden neuen Verbindungen erstmals dargestellt, analytisch gesichert und bezüglich ihrer Eigenschaften näher charakterisiert:



Die molaren Zusammensetzungen dieser Produkte und ihre Schmelzbereiche (s.S. 13) sind in Verbindung mit den Werten der bereits bekannten Substanzen (vergl. Tab. 2, S. 12) und den übrigen Untersuchungsergebnissen in der folgenden Tabelle 6 noch einmal zusammengestellt. Eine vergleichende Übersicht ihrer Eigenschaften sowie sonstiger allgemeiner Beobachtungen wird am Schluß des Teils dieser Arbeit, der sich mit den Antimonhalogenid-äthern beschäftigt, gegeben werden (Abschnitt B.I.6., S. 33).

	Diäthyläther	Dioxan	Tetrahydrofuran
SbF_3	? (Zersetzung)	1:1 Fp. 162-167°C	keine Adduktbildung
SbCl_3	? (ölige Produkte)	2:3 Fp. 157-160°C	1:1 Fp. 54-57°C
SbBr_3	2:1 Fp. 117-120°C	2:3 Fp. 120-126°C	1:1 Fp. 71-73°C
SbI_3	? (Zersetzung)	2:3 Fp. 130-134°C	Zersetzung

Tab. 6. Bisher bekannte und neu gefundene Antimontrihalogenid-ätherate

4. Ausgewählte Untersuchungen über die Bildung von Antimonpentahalogenid-ätheraten

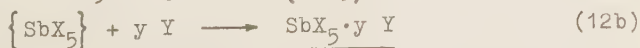
a) Allgemeines

Bei den Antimonpentahalogeniden sind gegenüber den Antimontrihalogeniden stark verminderte Akzeptoreigenschaften zu erwarten, da die zwei weiteren Halogenatome bereits eine zunehmende Auffüllung der bindenden Elektronenschale des Antimons bewirkt haben. Auch räumlich gesehen wird in den Antimon(V)-halogeniden das Zentralatom von fünf Liganden bereits weit mehr umhüllt, so daß auch sterische Gründe gegen die bereitwillige Ausbildung von Addukten sprechen. Dies wird sich natürlich besonders mit zunehmender Größe des Halogens auswirken (Tabellen 4 und 5, Seite 19), welche wohl auch für die Nicht-Existenz von Antimonpentabromid und Antimonpenta-jodid mitverantwortlich ist. (In die Tabelle 7 konnten daher nur die stabilen Pentahalogenide SbF_5 und SbCl_5 aufgenommen werden.)

	Fp. [°C]	Kp. [°C]	d [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Farbe	Hygroskopizität
SbF_5	7	149	2,99	farbl.	++
SbCl_5	2,8	140	2,33	gelbl.	+++

Tab. 7. Physikalische Eigenschaften von SbF_5 und SbCl_5

Erstaunlicherweise wird jedoch durch die Anlagerung eines weiteren Bromidions auch bei dem hypothetischen Antimonpentabromid das relativ stabile Hexabromoantimonat(V)-ion²⁶⁾ erhalten (Gleichung (1), S. 2: $\text{X} = \text{Br}$; $m = 5$; $n = 1$; vergl. auch Abschnitt B.I.2.b., S. 5, dieser Arbeit). Diese Tatsache läßt die Möglichkeit offen, durch Anlagerung von Neutralliganden ebenfalls zu stabilen Pentahalogenid-Komplexen von SbBr_5 und SbI_5 zu gelangen, die etwa nach:



entstehen und stabilisiert werden könnten. In der Tat scheint die von M.A.RAYNAUD⁵⁾ beschriebene Verbindung $\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (s.S. 5 und den Abschnitt d) dieses Kapitels auf S. 26) diese Hypothese zu bestätigen.

Daher war es auch bei den Antimonpentahalogeniden von einigem Interesse, ihr Verhalten gegenüber Äthern zu studieren und insbesondere die mögliche Stabilisierung bisher unbekannter Verbindungen zu untersuchen. Der Besprechung der einzelnen Halogenide sei jedoch wiederum zunächst eine Tabelle (8) vorangestellt, die wie Tab. 2, S. 12, die bisher in der Literatur bekannt gewordenen einschlägigen Verbindungen enthält.

	Diäthyläther	Dioxan	Tetrahydrofuran
SbF_5	Zersetzung ²⁷⁾	-	-
SbCl_5	<u>1:1</u> ^{28), 29)}	<u>2:1</u> ³⁰⁾	-
SbBr_5	<u>1:1</u> ⁵⁾	-	-
SbI_5	-	-	-

Tab. 8. Bisher bekannte Antimonpentahalogenid-ätherate

b) Zur Adduktbildung von Antimonpentafluorid mit Äthern

Antimonpentafluorid stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Erstarrungspunkt von 7°C und einem Siedepunkt von 149°C dar (Tabelle 7, S. 23). Es ist sehr hygroskopisch und bildet durch Aufnahme von Wasser ein Hydrat der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ²⁰⁾. In größeren Mengen Wasser ist es unter heftigem Zischen zu einer klaren, beständigen Lösung löslich.

Mit Diäthyläther findet unter starkem Aufsieden des Äthers eine äußerst lebhafteste Reaktion unter Ausscheidung eines schwarzen, schmierigen Produktes statt, während sich die Flüssigkeit gelbbraun färbt²⁷⁾.

Weitere Angaben über die Adduktbildung oder die Reaktion von Antimonpentafluorid mit Äthern sind in der Literatur nicht vor-

handen. Da jedoch SbF_5 mit den meisten organischen Substanzen, mit denen es umgesetzt wurde, unter Zersetzung reagiert²⁷⁾, und da seiner hohen Aggressivität wegen nur ein Arbeiten in Gold- oder Platingefäßen infragekommt, wurde sein Verhalten gegenüber Dioxan und Tetrahydrofuran nicht untersucht.

c) Antimonpentachlorid-ätherate

Antimonpentachlorid ist eine schwere, blaßgelbe Flüssigkeit mit einem Erstarrungspunkt von $2,8^\circ\text{C}$ und einem Siedepunkt von 140°C (Tabelle 7, S. 23). Es ist sehr hydrolyseempfindlich, raucht daher an der Luft und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Maße wieder in Antimontrichlorid und Chlor (Gleichung (3), S. 2). Es besitzt infolgedessen einen unangenehmen, stechenden Geruch.

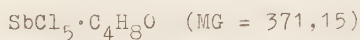
Mit geringen Mengen Wasser bildet das Pentachlorid Hydrate der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³¹⁾, während es mit überschüssigen Mengen Wasser zu Antimon(V)-säure und Salzsäure hydrolysiert.

Die hier interessierende Adduktbildung mit Diäthyläther, Dioxan und Tetrahydrofuran wurde bis auf den letzteren Fall bereits untersucht. So bestätigten H. MEERWEIN und Mitarbeiter²⁹⁾ die Angabe von W.C. WILLIAMS²⁸⁾, der aus der Umsetzung zwischen SbCl_5 und Diäthyläther ein grau-weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 68°C erhalten hatte. Dieses Addukt besitzt die Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Aus der Umsetzung mit Dioxan erhielten H. MEERWEIN und H. MAIER-HÜSER³⁰⁾ ein Addukt der Zusammensetzung $2 \text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, das farblose, leicht zersetzliche Nadeln vom Schmelzpunkt $114-118^\circ\text{C}$ bildet.

Auf Additionsverbindungen von Antimonpentachlorid mit Tetrahydrofuran findet sich in der Literatur kein Hinweis. In einer eigenen Umsetzung gelang es, durch starke Kühlung die heftig exotherme Reaktion unter Kontrolle zu halten und aus dem Reaktionsgemisch dunkelgefärbte Kristalle zu isolieren, die nach dem Trocknen bei $175-180^\circ\text{C}$ im zugeschmolzenen Röhrchen (s.S. 13) schmolzen (Versuch 22). Analytisch erwiesen sie sich als das

1 : 1-Addukt der beiden Reaktionspartner:



berechnet: Sb = 32,80 %; Cl = 47,77 %

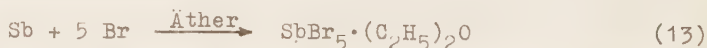
gefunden: Sb = 32,33 %; Cl = 47,02 %

d) Versuche zur Stabilisierung von Antimonpentabromid
durch Diäthyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran

Eine Verbindung der Zusammensetzung SbBr_5 ist bisher nicht bekannt. (Vergl. dazu Abschnitt B.I.2.a., S. 4f.) Eine "Stabilisierung" erfuhr sie allerdings in Form der schon erwähnten Komplexionen $[\text{SbBr}_6]^{-26)}$ und $[\text{SbBr}_7]^{2-32)}$ und ähnlicher Teilchen, in denen jedoch nach W.PETZOLD³³⁾ ein Teil des Broms perbromidartig gebunden ist, so daß die Fünfwertigkeit des zentralen Antimonatoms in vielen Fällen zweifelhaft erscheint.

Dieser Einwand, der durch eine ganze Reihe von Argumenten gestützt wird (u.a. auch durch die tiefe, rotviolette bis schwarze Farbe der fraglichen Produkte), hat wohl seine Gültigkeit auch für die übrigen in der Literatur beschriebenen Antimonpentabromid-Derivate $\text{H}[\text{SbBr}_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ³⁴⁾ (vergl. dazu Abschnitt B.I.1.b., S. 5) und das schon mehrfach erwähnte SbBr_5 -diäthylätherat⁵⁾.

Letzteres erhielt M.A.RAYNAUD⁵⁾ bei der oxydativen Einwirkung von elementarem Brom auf feinverteiltes Antimonmetall in ätherischer Suspension gemäß:



in dunkelgrauen, ziemlich beständigen Kristallen vom Schmelzpunkt 87-88°C.

Ein solches Produkt konnte jedoch bei der Nacharbeitung der Originalvorschrift nicht erhalten werden (Versuch 23). Statt dessen bildete sich eine dunkelrote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz mit einem Sb : Br-Verhältnis wie 1 : 5,71, die auch äußerlich dem Reaktionsprodukt aus Antimonwasserstoff und Brom in Äther sehr ähnelte (s.S. 4). Der über das Verhältnis 1 : 5 hinausgehende Bromgehalt läßt sich in diesem Falle so deuten,

daß der bei der Umsetzung angewandte leichte Brom-Überschuß unter den Reaktionsbedingungen (drei Stunden Rückfluß!) bereits den Äther unter Bromwasserstoffbildung angriff, welcher dann seinerseits von dem bereits gebildeten SbBr_5 -ätherat komplex gebunden wurde.

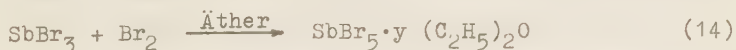
Aber auch, als gemäß Gleichung (13) in genau stöchiometrischem Ansatz verfahren wurde, resultierte nicht das RAYNAUDsche Ätherat (Versuch 24). Zwar konnte nunmehr die störende Bromwasserstoffbildung und -komplexierung vermieden werden ($\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 4,8$), doch entsprachen weder das Aussehen (dunkelrote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz) noch der Schmelzpunkt ($92-94^\circ\text{C}$) noch die Analysenwerte den Angaben RAYNAUDs:

	$\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	M. A. RAYNAUD ⁵⁾	eigene Werte
Fp.		$87-88^\circ\text{C}$	$92-94^\circ\text{C}$
Sb	20,45 %	20,1 %	19,67 %
Br	67,10 %	66,8 %	61,12 %
Äther	12,45 %	12,0 %	19,21 % ⁺⁾
Sb : Br	1 : 5	1 : 4,9	1 : 4,8

Tab. 9. Analysenwerte für die Verbindung $\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Die Diskrepanz dieser Werte, die auch bei wiederholten Ansätzen nach dem gleichen Verfahren auftrat, liegt aber wohl schon in der Reaktion als solcher begründet. Erstens verläuft die Umsetzung heterogen; zweitens wird sich eine Bromwasserstoffbildung unter den Reaktionsbedingungen für das metallische Antimon nie völlig vermeiden lassen; und drittens ist die Isolierung des Produktes nicht als ideal anzusprechen.

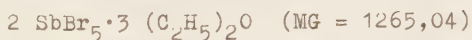
In einem abschließenden Experiment wurde daher versucht, diese Nachteile zu umgehen. Dabei wurde das auf S. 23 vorgeschlagene Reaktionsschema (12) zugrundegelegt und gehofft, bei stöchiometrischem Ansatz gemäß:



unter schonenden Bedingungen ein definiertes Antimonpentabromid-ätherat zu erzielen (Versuch 25). In der Tat sprachen der Schmelzpunkt ($93-97^\circ\text{C}$), die Analysenwerte und vor allem das

⁺⁾ Als Differenz gegen 100 %

Sb : Br-Verhältnis der isolierten Substanz für das Vorliegen eines solchen Adduktes, dem allerdings die molare Zusammensetzung 2 : 3 zukommen mußte:

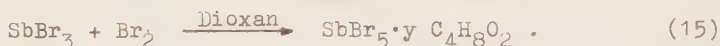


berechnet: Sb = 19,25 %; Br = 63,17 %; Sb : Br = 1 : 5

gefunden: Sb = 19,04 %; Br = 62,46 %; Sb : Br = 1 : 4,98

Außerlich glich diese ebenfalls rotbraune, feuchtigkeitsempfindliche Substanz völlig allen bisher isolierten Produkten.

Die als letztes beschriebene Umsetzung von Antimontribromid und Brom wurde anschließend auch in Dioxan durchgeführt:



Es bildete sich sofort eine kristalline, rotbraune, etwas feuchtigkeitsempfindliche Substanz, deren Analyse jedoch auch hier einen über das Verhältnis Sb : Br = 1 : 5 hinausgehenden Bromgehalt anzeigte (Versuch 26). Da jedoch zunächst mit einem Bromüberschuß gearbeitet worden war, ist dafür die gleiche Erklärung wie oben (Bromwasserstoffbildung durch Lösungsmittelangriff des Broms) möglich.

Bei tiefer Temperatur und bei stöchiometrischem Einsatz der Reaktionspartner gelang es jedoch, ein wohldefiniertes Antimonpentabromid-dioxanat der Zusammensetzung 2 : 3 zu isolieren:

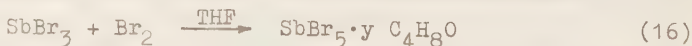


berechnet: Sb = 18,63 %; Br = 61,15 %; Sb : Br = 1 : 5

gefunden: Sb = 18,44 %; Br = 61,32 %; Sb : Br = 1 : 5,06

Die neue Verbindung, neben dem obigen Ätherat das zweite "stabilisierte" Antimonpentabromid, kristallisiert ausgezeichnet, ist dunkelrot-braun gefärbt und schmilzt scharf bei 134-136°C.

In Tetrahydrofuran wurde dagegen auf dem gleichen Wege:



nicht ein analoges Antimonpentabromid-tetrahydrofuranat erhalten, sondern es trat ausschließlich Zersetzung der Ausgangssubstanzen ein (Versuch 28). Tetrahydrofuran erleidet also unter den Bedingungen, die möglicherweise zu einem Addukt führen

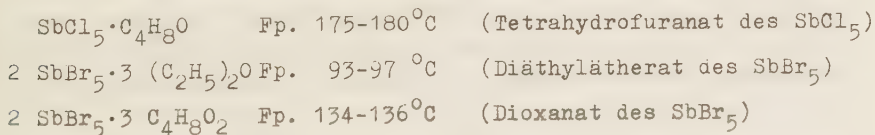
könnten, bereits Ätherspaltung.

e) Zur Frage der Existenzmöglichkeit
von Antimonpentajodid-ätheraten

Antimonpentajodid ist gleich dem Antimonpentabromid nicht in Substanz bekannt. Darüber hinaus wird aus physikochemischen Untersuchungen^{35), 36)} gefolgert, daß eine solche Substanz nicht existent sein kann, da in dem System Antimontrijodid-Jod keine Verbindung mit höher- als dreiwertigem Antimon beobachtet wird. So ergaben sich auch keinerlei Hinweise für irgendeine "Stabilisierung" der SbI_5 -Molekel im eingangs näher erläuterten Sinne. Auch das bei allen anderen Antimonpentahalogeniden beobachtete Komplexion $[\text{SbX}_6]^-$ ist hier nicht bekannt. Für diese ausschließlich negativen Befunde müssen wahrscheinlich im vorliegenden Fall zu einem besonders großen Teil die räumlichen Verhältnisse (s.S. 19) verantwortlich gemacht werden. Da schließlich die eigenen Erfahrungen bei den "Nachbarverbindungen" gezeigt haben, daß weder beim Antimontrijodid noch beim Antimonpentabromid überzeugend stabile Ätherate zu erhalten sind, wurde auf eine experimentelle Untersuchung von Antimontrijodid-Jod-Äther-Systemen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

f) Zusammenfassung

Während die Frage der Existenz von Antimonpentafluorid- und -pentajodid-ätheraten experimentell nicht geklärt werden konnte, wurden bei den beiden anderen fünfwertigen Halogeniden folgende Komplexe wahrscheinlich gemacht:



Von diesen neuen, in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindungen sind besonders die beiden letzteren von Interesse, da sie Derivate des in Substanz unbekannten Antimonpentabromids

darstellen.

In der folgenden Tabelle sind die erzielten Ergebnisse zusammen mit den bereits bekannten Daten noch einmal unter Angabe der jeweiligen molaren Zusammensetzungen und der Schmelzbereiche aufgeführt.

	Diäthyläther	Dioxan	Tetrahydrofuran
SbF_5	Zersetzung	-	-
SbCl_5	1:1 Fp. 68°C	2:1 Fp. $114-118^\circ\text{C}$	1:1 Fp. $175-180^\circ\text{C}$
SbBr_5	1:1 Fp. $87-88^\circ\text{C}$ 2:3 Fp. $93-97^\circ\text{C}$	2:3 Fp. $134-136^\circ\text{C}$	Zersetzung
SbI_5	-	-	-

Tab. 10. Bisher bekannte und neu gefundene Antimonpentahalogenid-ätherate

Eine weitere Besprechung der einzelnen Beobachtungen wird in einer vergleichenden Übersicht der erzielten Ergebnisse am Schluß des ersten Teils der vorliegenden Arbeit (Abschn. B.I.6., S. 33) erfolgen.

5. Die Dioxanate der Phenylantimon(III)-chloride

a) Allgemeines

Nachdem sich bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen gezeigt hatte, daß besonders die Dioxanatbildung "stabilisierend" auf das komplex gebundene Antimonhalogenid zu wirken vermag, war es von erheblichem präparativen Interesse, diesen Einfluß auch bei ihren phenylsubstituierten Analoga $(\text{C}_6\text{H}_5)_m\text{SbX}_{3-m}$ zu studieren. Die Wahl fiel dabei auf die Phenylantimon(III)-chloride ($\text{X}=\text{Cl}$), da bei ihnen die vollständige Reihe der Ausgangssubstanzen ($m=0$ bis $m=3$):



zur Verfügung stand, was für vergleichende Betrachtungen von Bedeutung schien. Ferner hatte sich früher gezeigt¹⁾, daß

besonders die Reinigung des Diphenylantimonchlorids erhebliche Schwierigkeiten bereitet, so daß zu hoffen war, eine solche vielleicht über die Dioxanatbildung zu erreichen.

Bis auf das Anfangsglied der obigen Reihe, das bereits eingehend besprochen wurde (S. 15f.), gibt es in der Literatur keine Angaben über eine Komplexbildung der betreffenden Verbindungen mit Dioxan oder mit Äthern allgemein.

b) Das Dioxanat des Phenylantimon(III)-dichlorids

Aus relativ konzentrierten Lösungen von Phenylantimondichlorid (Fp. 62°C) in Dioxan bilden sich beim Abkühlen farblose Kristalle, die einen Schmelzbereich (vergl. S. 13) von $83-87^{\circ}\text{C}$ aufweisen und im Gegensatz zu dem eingesetzten Material kaum feuchtigkeitsempfindlich sind (Versuch 29). Ihre Analyse ergab das Vorliegen eines Phenylantimon(III)-dichlorid-dioxanats der molaren Zusammensetzung 1 : 1.



berechnet: Sb = 34,02 %; Cl = 19,82 %

gefunden: Sb = 34,06 %; Cl = 20,04 %

Die neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindung ist allerdings über Calciumchlorid nur noch bei Atmosphärendruck stabil; Druckverminderung oder Temperaturerhöhung haben Zersetzung in die Komponenten zur Folge. Die Substanz war unter den angegebenen Versuchsbedingungen in 62 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Chlorid, zugänglich.

c) Das Dioxanat des Diphenylantimon(III)-chlorids

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie zur Darstellung des vorstehend beschriebenen Phenylantimon(III)-dichlorid-dioxanats war auch ein Diphenylantimon(III)-chlorid-dioxanat zugänglich. Die neue Verbindung bildet farblose bis schwach gelbliche Kristalle, schmilzt bei $44-47^{\circ}\text{C}$ (Fp. Ph_2SbCl : 68°C), ist hygroskopisch und über Calciumchlorid bei Atmosphärendruck unzersetzt haltbar. Ihre analytische Zusammensetzung entspricht

einem 2 : 1-Komplex:



berechnet: Sb = 34,25 %; Cl = 9,98 %

gefunden: Sb = 33,71 %; Cl = 9,79 %

d) Das Dioxanat des Triphenylantimons

Nachdem sowohl das Mono- als auch das Diphenylantimon(III)-chlorid ein Dioxanat gebildet hatten, war es nun sehr interessant, wie sich das Triphenylantimon als formal vollständig phenylsubstituiertes Antimontrichlorid Dioxan gegenüber erhielt. Obwohl an und für sich, infolge des etwa gleichen Bindungszustandes, ein Addukt zu erwarten wäre, könnten natürlich auch das Fehlen der stark elektronenabziehenden Chloratome und der große Raumbedarf der Phenylgruppen die Ausbildung einer koordinativen Bindung verhindern, zumal an den untersuchten Beispielen mit steigendem Phenylierungsgrad eine Abnahme der Komplexstabilität beobachtet worden war.

Durch das Experiment wurde jedoch auch die Existenz eines Triphenylantimon-dioxanats erwiesen (Versuch 31). Die bisher unbekannte Verbindung stellt farblose, leicht zersetzliche Kristalle vom Schmelzpunkt 42-44°C dar (Fp. Ph_3Sb : 48-50°C), ist über Calciumchlorid bei Atmosphärendruck stabil und bildet sich aus den nahezu stöchiometrisch eingesetzten Komponenten im Molverhältnis 2 : 1.

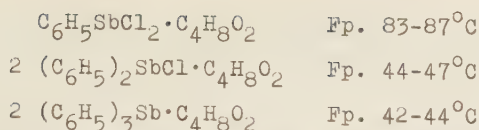


berechnet: Sb = 30,66 %; C = 60,49 %; H = 4,82 %

gefunden: Sb = 30,77 %; C = 59,93 %; H = 4,34 %

e) Zusammenfassung

Bei der systematischen Untersuchung der phenylsubstituierten Antimon(III)-chloride wurden aus Umsetzungen mit Dioxan die folgenden neuen Verbindungen erhalten:



Die Verbindungen zeigen mit zunehmendem Phenylgehalt (abnehmendem Chlorgehalt) eine verminderte Stabilität, was aus ihrer Zersetzlichkeit und dem Vergleich ihrer Schmelzpunkte⁺) mit dem der Ausgangssubstanzen hervorgeht (Tabelle 11).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_m\text{SbCl}_{3-m}$		gebildetes Dioxanat		
Formel	Fp. °C	Zus.setzg.	Fp. °C	stabil über
SbCl_3	72	2 : 3	157-160	$\text{c.H}_2\text{SO}_4/12$ Torr
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$	62	2 : 2	83-87	$\text{CaCl}_2/760$ Torr
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}$	68	2 : 1	44-47	$\text{CaCl}_2/760$ Torr
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	48-50	2 : 1	42-44	$\text{CaCl}_2/760$ Torr

Tab. 11. Vergleich der Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_m\text{SbCl}_{3-m}$ und ihrer Dioxanate

Aus einer vergleichenden Betrachtung der gebildeten Dioxanate wird ferner deutlich, was einleitend zu der Frage der Existenz eines Triphenylantimon-dioxanats bemerkt wurde: daß nämlich mit zunehmender Phenylierung eine abnehmende Neigung zur Ausbildung von koordinativen Bindungen besteht, was sich u.a. in der molaren Zusammensetzung der Addukte auswirkt.

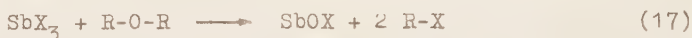
6. Zusammenfassung und vergleichende Betrachtung der Ergebnisse

Die Herstellung der in den voranstehenden Kapiteln untersuchten Antimonhalogenid-ätherate erfolgte bis auf wenige Ausnahmen im Prinzip stets nach der gleichen Methode, nämlich durch die Umsetzung des Halogenids mit dem entsprechenden Äther, wobei

⁺) Vergl. die Bemerkungen zu B.I.3., S. 13.

letzterer zumeist im Überschuß eingesetzt wurde und dadurch gleichzeitig als Lösungsmittel diente.

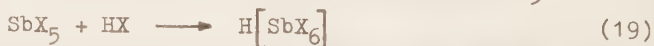
Die wichtigste Nebenreaktion, die sich jedoch durch geeignete Versuchsführung in der überwiegenden Zahl der Fälle unterbinden ließ, war die Spaltung der eingesetzten Äther durch das Antimonhalogenid oder seine nie ganz auszuschließenden Hydrolyseprodukte. Die Ätherspaltung führt (in Gleichung (17) summarisch für ein Trihalogenid beschrieben):



unter Bildung der entsprechenden Antimonoxid- und Alkylhalogenide zu einer Zerstörung des Ausgangsmaterials und hat ein nicht ohne weiteres aufarbeitbares Reaktionsgemisch zur Folge. Stark gefördert wird diese Nebenreaktion durch die Anwesenheit von Halogenwasserstoffen HX, die durch Hydrolyse der eingesetzten Antimonhalogenide gebildet werden können. Infolgedessen ist es von größter Wichtigkeit, mit absolut wasserfreien Reagenzien zu arbeiten.

In den vier Fällen der Umsetzung von Diäthyläther mit Antimontrifluorid und -jodid, sowie von Tetrahydrofuran mit Antimontrijodid und einer Mischung aus Antimontribromid und Brom konnte die Ätherspaltung jedoch trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht vermieden werden.

Eine zweite Nebenreaktion, die allerdings in der Hauptsache bei den Umsetzungen von Antimonpentahalogeniden zu beobachten ist, ist die Bildung (Gleichung (18)) und anschließende Komplexbildung (Gleichung (19)) der Halogenwasserstoffe HX durch eine Redox-Reaktion der Halogenide oder des freien Halogens mit dem Äther-Wasserstoff:



Diese Störung kann nur bei tiefer Temperatur und kurzer Reaktionsdauer völlig ausgeschlossen werden, machte sich jedoch im Falle der Antimonpentabromid-ätherate immer wieder unangenehm bemerkbar.

Unter Vermeidung der eben geschilderten Nebenreaktionen konnten

auf die oben beschriebene Weise elf neue, in der Literatur noch nicht bekannte Verbindungen erstmals dargestellt werden, und zwar die Diäthylätherate von Antimontri- und Antimonpentabromid, die Dioxanate von Antimontrifluorid und -jodid, Antimonpentabromid, Monophenyl- und Diphenylantimon(III)-chlorid und von Triphenylantimon, sowie die Tetrahydrofuranate von Antimontrichlorid und -bromid und von Antimonpentachlorid.

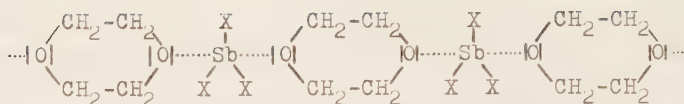
Außerdem erwies sich das bei der Umsetzung von Antimonwasserstoff mit Brom in Diäthyläther entstehende Produkt als ein Ätherat der Hexabromoantimon(V)-säure.

Die erzielten Ergebnisse wurden in den Tabellen 6 (S. 22), 10 (S. 30) und 11 (S. 33) zusammengestellt.

Daraus ergibt sich, daß eine abnehmende Neigung der Halogenide zur Adduktbildung mit Äthern vom Dioxan über Tetrahydrofuran zum Diäthyläther hin besteht, während bei den Halogeniden selbst die Chloride und Bromide die beständigsten Komplexe bilden. Das Maximum der Stabilität ist also bei den Dioxanaten der Antimonchloride und -bromide zu finden, was sich in teilweise recht beachtlichen Heraufsetzungen der Schmelzpunkte und in einer Abnahme der Hygroskopizität äußert. Im übrigen aber reagieren die Komplexe, besonders in Lösung, wo sie vollständig dissoziiert sind, genauso wie die in ihnen gebundenen Halogenide.

Das Dioxanat des Antimontrichlorids ist z.B. überhaupt nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich und infolgedessen ohne weiteres an der freien Atmosphäre handhabbar, was ihm zusätzlich zu seiner ausgezeichneten Zugänglichkeit zahlreiche Anwendungsgebiete öffnet. Voraussetzung ist natürlich, daß das gebundene Dioxan die beabsichtigte Umsetzung nicht stört, was jedoch nur sehr selten der Fall sein dürfte.

Die bemerkenswerte Stabilität, die bei den Dioxanaten auftritt, ist mit großer Wahrscheinlichkeit eine Folge der Bifunktionalität dieses Äthers. Da beide Sauerstoff-Funktionen zur Adduktbildung herangezogen werden können, ist es möglich, daß sich in den kristallisierten Komplexen ganze Donator-Akzeptor-Ketten ausbilden, von denen das folgende Bild (S. 36) einen in die Ebene projizierten Ausschnitt mit dem häufig beobachteten Molverhältnis 2 : 3 wiedergibt:



Eine solche "Kettenstruktur" würde auch die erhöhten Schmelzgrenzen der Addukte verständlich machen.

Gleichzeitig bewährte sich die "stabilisierende Wirkung" besonders der Dioxanate, wie im voraus vermutet, bei der Darstellung des in Substanz nicht existenten Antimonpentacromids. Wenn auf Grund der vorliegenden Untersuchungen auch nicht entschieden werden konnte, ob es sich wirklich um echte Verbindungen des fünfwertigen Antimons handelt, oder ob ein Teil des im Verhältnis 1 : 5 gebundenen Broms Perbromidiastuktur aufweist, so ist doch zumindest die Existenz der Komplexe von Interesse, zumal sie auf jeden Fall gute Oxydations- und Bromierungsmittel sein dürften.

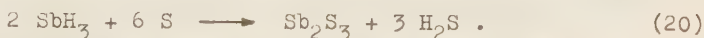
Dagegen wurde die Hoffnung, auch phenylsubstituierte Antimonhalogenide durch Komplexierung zu "stabilisieren", nicht erfüllt. Es wurden zwar in allen untersuchten Fällen noch Addukte erhalten, die jedoch mit zunehmender Phenylierung immer instabiler wurden und in der präparativen Anwendung keinerlei Vorteile gegenüber den einfachen Halogeniden bieten dürften. Auch eine Reinigung roher Phenylantimonhalogenide über eine Komplexierung kommt nicht infrage.

Entscheidend für diesen negativen Befund wie überhaupt für alle bisher vergleichend angestellten Betrachtungen dürften letztlich die Bindungsverhältnisse am Zentralatom sein: nur Elektronenmangel und gute sterische Zugänglichkeit bewirken stabile Komplexe. In allen anderen Fällen können zwar auch noch Addukte gebildet werden, doch wird dadurch keine Stabilisierung des Bindungszustandes erreicht, sondern eher der nukleophile Angriff anderer Agenzien erleichtert.

II. Untersuchungen über den Abbau von Schwefelringen und -ketten durch Triphenylantimon

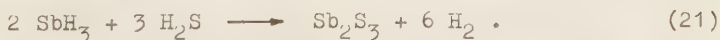
1. Problemstellung

Im Jahre 1876 hatte F.JONES³⁷⁾ entdeckt, daß Antimonwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit elementarem Schwefel unter Bildung von Antimonsulfid und Schwefelwasserstoff reagiert:



Diese Umsetzung wurde im folgenden auch von W.DOHT³⁸⁾ und von A.STOCK und O.GUTTMANN³⁹⁾ beobachtet, und JONES selbst übertrug sie später auf die Elemente Selen und Tellur^{40),41)}.

Nachdem durch die Ergebnisse der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ Antimonwasserstoff in bequemer Weise und in beliebiger Menge zugänglich war, lieferten auch eigene Untersuchungen im Prinzip das gleiche Ergebnis; zumindest wurde eindeutig die Bildung von Sb_2S_3 und H_2S nachgewiesen. Es zeigte sich jedoch, daß die Verhältnisse durch eine schon von JONES beobachtete, von O.BRUNN⁴²⁾ bestätigte, von STOCK und GUTTMANN dann allerdings wieder bestrittene Nebenreaktion des gebildeten Schwefelwasserstoffs mit dem Antimonwasserstoff wesentlich kompliziert werden, eine Reaktion, die in eigenen Experimenten eindeutig festgestellt werden konnte, und für die JONES folgende Beschreibung gab:



Die Verhältnisse bei der Umsetzung von Antimonwasserstoff mit Schwefel werden aber noch verwickelter durch eine weitere Nebenreaktion, die den genannten Autoren entgangen sein dürfte, deren Wirksamwerden bei den eigenen Experimenten jedoch unzweifelhaft nachzuweisen war, nämlich die gleichzeitige, durch Fremdstoffe stark katalysierte Eigenzersetzung des Antimonwasserstoffs:



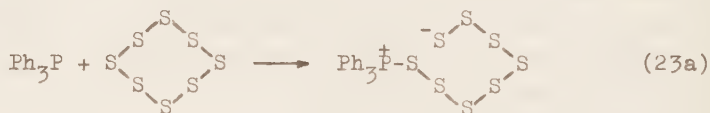
Dadurch wurde es aber völlig aussichtslos, die Grundumsetzung zwischen Antimonwasserstoff und elementarem Schwefel, die ja über irgendeinen stufenweisen Abbau von Schwefelringen und

-ketten verlaufen muß (siehe den folgenden Abschnitt), näher zu untersuchen und vor allem in ihrer Stöchiometrie exakt festzulegen, da auch keinerlei Zwischenprodukte faßbar waren.

Ein Ausweg zur Klärung des Problems bot sich aber in der Untersuchung einer "Modellreaktion" an, da Vorversuche ergeben hatten, daß Triphenylantimon in gleicher Weise mit elementarem Schwefel zu reagieren vermag, allerdings erst bei höheren Temperaturen.

2. Triphenylantimon als Modells substanz

Ogleich in der Literatur die Feststellung zu finden ist, "daß sich elementarer Schwefel mit Triphenylantimon nicht ohne weiteres vereinigt"⁴³⁾, erschien es doch nicht aussichtslos, diese Umsetzung auch bei Zimmertemperatur näher zu untersuchen. P.D.BARTLETT und G.MEGUERIAN⁴⁴⁾ hatten nämlich im Falle des homologen Triphenylphosphins eine überaus interessante Folge von Reaktionsschritten beim Abbau von cyclo-Oktaschwefel beobachtet:



Die Primärreaktion (23a), zugleich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, besteht also in einem nukleophilen Angriff des basischen Triphenylphosphins am S₈-Ring, wobei sich letzterer

zu einem dipolaren Ion öffnet. Dieses reagiert dann in einer Serie von Folgereaktionen rasch mit weiterem Triphenylphosphin (23b - 23h), so daß sich in der Bruttobilanz schließlich 8 Mol Triphenylphosphin mit einem Mol cyclo-Oktaschwefel unter Bildung von 8 Mol Triphenylphosphinsulfid umgesetzt haben (23). Der hier geschilderte nukleophile Abbau von Schwefelringen und -ketten ist in den letzten Jahren bei einer Vielzahl anderer Reaktionen erkannt und bewiesen worden⁴⁵⁾; besonders erwähnt sei in dem hier interessierenden Zusammenhang nur die Aufklärung der Bildung von Natriumthiosulfat aus Natriumsulfit und elementarem Schwefel⁴⁶⁾.

Nun ist jedoch sicher Triphenylantimon infolge der Stellung des Antimons im Periodensystem bei weitem nicht so basisch wie Triphenylphosphin, womit sein nukleophiler Charakter wahrscheinlich ebenfalls weniger ausgeprägt sein dürfte. Außerdem besteht, aus den gleichen Gründen, beim Antimon eine geringere Tendenz, die Oxydationsstufe +5 einzunehmen als beim Phosphor, so daß von vorneherein eine der oben beschriebenen Triphenylphosphinsulfid-Bildung analoge Reaktion nur unter besonderen Reaktionsbedingungen zu erwarten war.

a) Abbauversuche von Schwefelringen bei Temperaturen zwischen 20 und 80°C

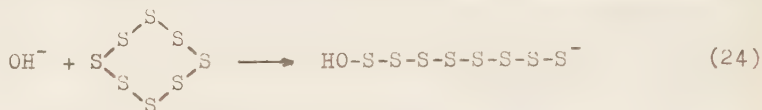
aa) Versuche mit cyclo-Oktaschwefel

Wie es erwartet worden war und oben näher begründet wurde, konnte in reinem Benzol in der Tat weder bei gewöhnlicher Temperatur noch unter Rückfluß des Lösungsmittels eine Umsetzung zwischen Triphenylantimon und S_8 -Schwefel beobachtet werden (Versuch 32). Die Ausgangsprodukte wurden aus den Reaktionsansätzen unverändert und nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Deshalb wurde versucht, die von F.D.BARTLETT und G.MEGUERIAN⁴⁴⁾ bei der Triphenylphosphinsulfid-Bildung beobachtete starke Beschleunigung der Reaktion durch polare Lösungsmittel und durch Spuren von Alkali auch im vorliegenden Falle auszunutzen und

dadurch unter Umständen die Reaktion zwischen Triphenylantimon und cyclo-Oktaschwefel doch zu ermöglichen.

Der begünstigende Einfluß polarer Lösungsmittel ist natürlich verständlich, wenn man an die während des Abbaus auftretenden dipolaren Ionen denkt (Gleichungen 23a-h), die dadurch eine Solvat-Stabilisierung erfahren können. Auch die Alkalikatalyse der fraglichen Abbaureaktionen ist einleuchtend, da der nukleophile Angriff eines Hydroxidions die Spaltung des S_8 -Ringes gemäß:



einleiten und damit den Angriff anderer nukleophiler Teilchen erleichtern kann.

Aber auch in Methanol in Gegenwart von Alkali war aus Triphenylantimon und cyclo-Oktaschwefel weder bei Zimmertemperatur (Versuch 33) noch in der Siedehitze (Versuch 34) eine Triphenylantimonsulfid-Bildung festzustellen. Bei der Verwendung von relativ sehr viel Kaliumhydroxid bildete sich zwar eine beachtliche Menge eines sehr feinen, weißen Niederschlages, der sich jedoch als reines Kaliumthiosulfat erwies (Versuch 33), das offenbar durch ausschließlichen Hydroxid- und Sulfit-Abbau (entstanden durch Einwirkung des Luftsauerstoffs) des eingesetzten Schwefels entstanden war. Andere Reaktionsprodukte wurden nicht beobachtet.

Wie schon eingangs vermutet, ist also Triphenylantimon nicht mehr in der Lage, unter den gleichen Bedingungen wie Triphenylphosphin den S_8 -Ring abzubauen.

bb) Versuche mit cyclo-Hexaschwefel

Nun hatten aber I.D.BARTLETT und G.MEGUERIAN⁴⁴⁾ im Falle des Triphenylphosphins auch beobachtet, daß es im Gegensatz zu cyclo-Oktaschwefel mit cyclo-Hexaschwefel unmeßbar rasch reagiert. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß der gespannte S_6 -Ring einem nukleophilen Angriff sehr viel leichter unter Ringöffnung nachgibt als der äußerst stabile S_8 -Ring. Es wäre

also denkbar, daß eine solche Erleichterung der Reaktion von der Seite des Schwefels her doch noch eine Umsetzung mit Triphenylantimon erlaubt.

Cyclo-Hexaschwefel läßt sich nach F.ENGEL⁴⁷⁾, besser aber nach A.H.W.ATEN⁴⁸⁾ durch die Zersetzung einer eiskalten, gesättigten Natriumthiosulfat-Lösung mittels konzentrierter Salzsäure darstellen. Man erhält dabei aber nur eine geringe Menge der eidotergelben, rhomboedrischen S_6 -Kristalle nebst ihrer toluolischen Mutterlauge, die sich vom darin gelösten Schwefeldioxid vollständig befreien läßt und die, neben anderen Schwefelmodifikationen, ebenfalls noch S_6 enthält (Versuch 35).

Diese toluolische Mutterlauge diente ohne nähere Bestimmung ihres Schwefelgehalts zu einem Vorversuch in der Umsetzung mit Triphenylantimon (Versuch 36). Es war jedoch weder gleich nach dem Zusammengeben noch nach dem Erwärmen bis zum Rückfluß eine Entfärbung der klaren, gelben Mischung festzustellen. Erst nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung fast farblos geworden und lieferte beim Aufarbeiten mehrere Kristallfraktionen, die neben größeren Mengen cyclo-Oktaschwefel und zurückerhaltenem Triphenylantimon auch wenige Kristalle einer Substanz lieferten, die elementaranalytisch sowohl Antimon als auch Schwefel enthielt und hinsichtlich ihres Schmelzpunktes Triphenylantimonsulfid sein konnte.

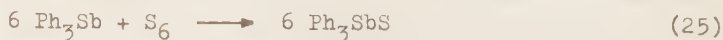
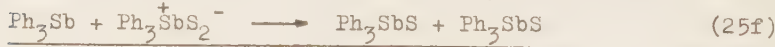
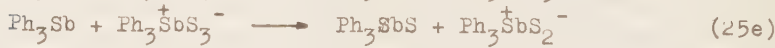
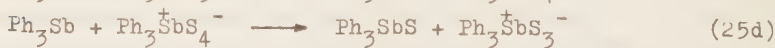
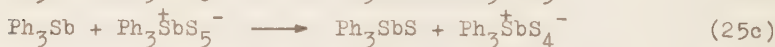
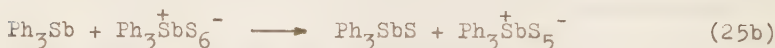
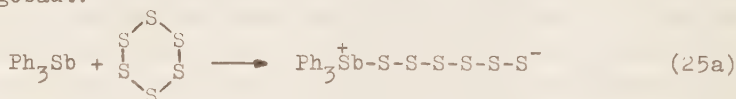
Daher wurden die nächsten Ansätze mit größeren Mengen des zuvor dargestellten cyclo-Hexaschwefels durchgeführt, wobei sich schließlich in der Tat die Bildung von Triphenylantimonsulfid eindeutig nachweisen ließ (Versuche 37, 38). Die Umsetzung verlief am günstigsten in einem Benzol-Äthanol-Gemisch, während die gesuchte Verbindung in methanolischer Lösung gar nicht und in Chloroform nur in ganz geringem Maße entstand. Stets wurde jedoch die Hauptmenge des eingesetzten S_6 als S_8 bzw. S_{μ} zurückgehalten.

Das gebildete Triphenylantimonsulfid wurde durch seinen Schmelz- und Mischschmelzpunkt und vor allem durch eine Antimon- und Schwefel-Gehaltsbestimmung identifiziert.

cc) Zusammenfassung

Während Triphenylantimon auch in polaren Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Alkali nicht in der Lage ist, cyclo-Oktaschwefel abzubauen, konnte bei der Umsetzung mit cyclo-Hexaschwefel in einem Benzol-Äthanol-Gemisch bei Zimmertemperatur eindeutig die Bildung von Triphenylantimonsulfid festgestellt werden. Der größte Teil des eingesetzten S_6 -Schwefels wird allerdings als unumgesetzter cyclo-Oktaschwefel oder als S_μ zurückgewonnen.

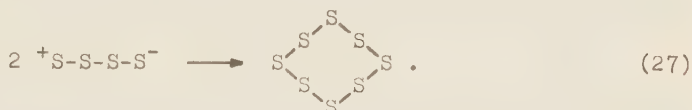
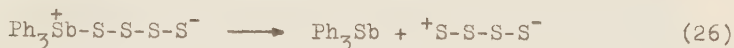
Ogbleich bei der Bildung des Triphenylantimonsulfids keine Zwischenprodukte isoliert oder kinetische Messungen vorgenommen werden konnten, ist doch anzunehmen, daß sie in Analogie zu der eingangs erwähnten Triphenylphosphinsulfid-Bildung über einen nukleophilen Abbau des S_6 -Ringes verläuft. Der Primärschritt wäre dann auch hier die Ringöffnung durch den Angriff eines Triphenylantimon-Moleküls (Gleichung 25a), und das resultierende dipolare Ion würde durch eine Folge von fünf Reaktionsschritten (25b-f) durch weiteres Triphenylantimon zu Triphenylantimonsulfid abgebaut:



Allerdings kann das gesamte Reaktionsgeschehen nur zu einem Bruchteil nach dieser Reaktionsfolge ablaufen, da sich sonst gemäß der Bruttogleichung (25) 6 Mol Triphenylantimon und 1 Mol cyclo-Hexaschwefel quantitativ zu Triphenylantimonsulfid umsetzen müßten, was jedoch nur in ganz geringem Maße beobachtet wird.

Nun ist es aber auf jeder der oben formulierten Zwischenstufen

möglich, daß noch eine andere als die angegebene Folgereaktion eintritt. Es kann nämlich jeweils auch ein Ph_3Sb -Molekül wieder abdissoziieren, worauf das entstehende dipolare S_x^- -Ion sich natürlich sofort mit einem ähnlichen unter Ringschluß oder Kettenverlängerung stabilisieren wird, wie das z.B. für die im Reaktionsschritt (25c) gebildete Zwischenstufe Ph_3Sb_4^+ formuliert sei:



Da aber immer S_8 oder S_μ als stabilste Schwefelformen bei solchen "Nebenreaktionen" entstehen werden, diese jedoch von Triphenylantimon nicht mehr gespalten werden können, wie sich oben zeigte, ist der beobachtete Verlauf der Reaktion zwischen Triphenylantimon und cyclo-Hexaschwefel nunmehr verständlich.

b) Abbauversuche von Schwefel oberhalb von 150°C

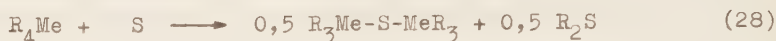
aa) Allgemeines

Im Zusammenhang mit den unter B.II.2.a.aa., S. 39, beschriebenen erfolglosen Umsetzungen von Triphenylantimon und cyclo-Oktaschwefel zwischen 20 und 80°C war auch eine trockene Mischung beider Substanzen auf höhere Temperaturen erhitzt worden (Versuch 39). Dabei setzte bei 190°C unter Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung des Ansatzes eine heftige Reaktion ein, die im Endergebnis zu Antimontrisulfid und organischen Sulfiden führte.

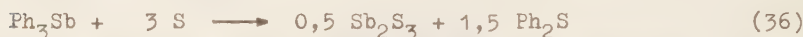
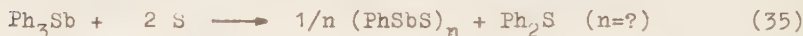
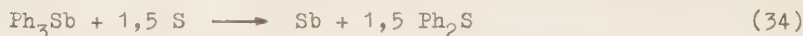
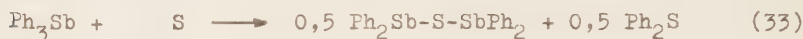
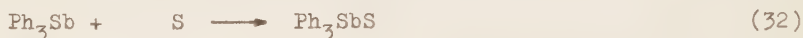
Eine sehr ähnliche Umsetzung haben M.SCHMIDT, H.J.DERSIN und H.SCHUMANN⁴⁹⁾ in der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Zinntetraphenyl entdeckt und später M.SCHMIDT und H.SCHUMANN⁵⁰⁾ an einer großen Zahl weiterer Metall-tetra-organyle der Gruppe IVb des Periodensystems ebenfalls gefunden. Die Autoren schlagen als Mechanismus für diese Umsetzungen, die alle oberhalb von 150°C verlaufen, den nukleophilen Abbau von Schwefelketten

durch die bei hoher Temperatur aus den Metall-organylen gebildeten Carbanionen vor.

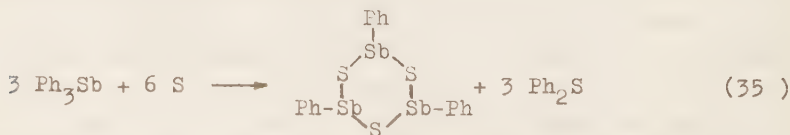
Die von ihnen beschriebenen Reaktionen verliefen je nach eingesetztem Metall-organyl und verwendeter Schwefelmenge in folgenden Bruttogleichungen:



In Analogie dazu könnten also bei der Umsetzung von Triphenylantimon mit elementarem Schwefel bei entsprechender Stöchiometrie die folgenden Reaktionsprodukte, noch um das zuvor bereits besprochene Triphenylantimonsulfid vermehrt, auftreten: $(Ph_2Sb)_2S$, Sb , $(PhSbS)_n$ und Sb_2S_3 :



Besonderes Interesse hätte natürlich ein nach Gleichung (35) für $n = 3$ zu erwartendes, bisher unbekanntes, den trimeren Diorganyl-silicium-, -germanium- und -zinnsulfiden⁵⁰⁾ analoges trimeres Phenylantimonsulfid verdient:



Von den anderen möglichen Reaktionsprodukten kamen jedoch in dem hier untersuchten Fall mit großer Wahrscheinlichkeit Triphenylantimonsulfid und metallisches Antimon bei $190^\circ C$ nicht infrage. Ersteres zersetzt sich nämlich nach L. KAUFMANN⁵¹⁾ bei längerem Erhitzen in Triphenylantimon und Schwefel, verhält sich also bei höheren Temperaturen genau in umgekehrter Richtung der Gleichung (32), wovon in einem späteren Kapitel (B.III.4., S. 54) noch die Rede sein wird. Und metallisches

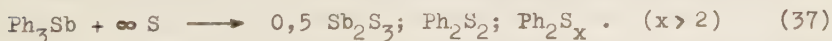
Antimon bildet bei längerem Erhitzen mit Schwefel nach C. GEITNER⁵⁵⁾ "spießförmige Kristalle, die dem natürlichen Grauspießglanz ähneln", setzt sich also bei höheren Temperaturen zu Antimontrisulfid um.

Bei der thermischen Reaktion zwischen Antimontriphenyl und Schwefel waren also mit größerer Wahrscheinlichkeit überhaupt nur die Produkte $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$, $(\text{PhSbS})_n$ und Sb_2S_3 zu erwarten neben dem natürlich in allen Fällen auftretenden Diphenylsulfid.

bb) Versuche mit variierten Mengenverhältnissen von Triphenylantimon und Schwefel

Zunächst sollte nun einmal geklärt werden, ob sich bei gleicher Reaktionstemperatur, deren Optimum sich aus einem Vorversuch zu 190°C ergeben hatte (Versuch 39), bei entsprechend den Gleichungen (32) bis (36) veränderten Mengenverhältnissen von Triphenylantimon zu Schwefel tatsächlich unterschiedliche Reaktionsabläufe ergäben. Dabei waren im einzelnen folgende Beobachtungen zu machen:

1. Durch einen hohen Schwefel-Überschuß wird Triphenylantimon quantitativ (isoliert: 98,4 %) zu schwarzem, kristallinen Antimontrisulfid umgesetzt (Versuch 40). Dies scheint die Gleichung (36) zu bestätigen, doch wurde kein Diphenylmonosulfid als Phenylierungsprodukt des Schwefels gefunden, sondern in erster Linie Diphenyldisulfid neben einer Reihe höherer, wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht näher identifizierbarer Diphenylpolysulfide Ph_2S_x ($x > 2$). Für einen Schwefel-Überschuß (symbolisiert durch $\infty \text{ S}$) ist also Gleichung (36) wie folgt zu modifizieren:



2. Das prinzipiell gleiche Ergebnis wurde auch bei einem Ansatz von Triphenylantimon zu Schwefel wie 1 : 2 erzielt (Versuch 41). Wiederum wurde schwarzes, feinkristallines Antimontrisulfid erhalten, dann ebenfalls Diphenyldisulfid (kein Monosulfid) und daneben sicher auch wieder höhere Diphenylpolysulfide. Außerdem trat noch eine sehr geringe Menge eines feinen,

rotbraunen Festkörpers auf. Niedermolekulare Phenyl-Antimon-Schwefel-Verbindungen wurden nicht beobachtet.

Auch bei Schwefel-"Unterschuß" im molaren Ansatz 1 : 2 verläuft der Schwefelabbau durch Triphenylantimon also im wesentlichen nach Gleichung (37).

3. Dieselbe Erfahrung wurde schließlich noch bei einer Umsetzung im Verhältnis 1 : 1 gemacht (Versuch 42).

Die Reaktion zwischen Triphenylantimon und Schwefel scheint demnach bei 190°C nicht wesentlich von dem Mengenverhältnis der eingesetzten Reaktionspartner abhängig zu sein. Eine hohe Schwefelmenge begünstigt zwar die Antimontrisulfid-Bildung, doch tritt diese Verbindung auch bei "stöchiometrischen" Ansätzen immer in erheblichem Maße auf. Ebenso ist stets (und ausschließlich!) die Bildung von Diphenyldisulfid und Diphenylpolysulfiden zu beobachten. Das Reaktionsgeschehen verläuft also auch bei niedrigen Verhältnissen von Triphenylantimon zu Schwefel im wesentlichen nach der Bruttobeschreibung (37). Daneben tritt allerdings in den letzteren Fällen zusätzlich noch die Bildung eines feinen, rotbraunen Festkörpers ein, der bei der gewählten Reaktionstemperatur aber nur in äußerst geringen Mengen anfällt.

Deshalb war es interessant zu untersuchen, ob nicht bei etwas tieferer Temperatur eine andere Reaktionsführung, besonders im Hinblick auf eben diese Substanz, zu erreichen wäre. Die folgenden Versuche wurden daher bei zunehmend verminderter Reaktionstemperatur durchgeführt.

Da jedoch unter den bisherigen Bedingungen statt des erwarteten Diphenylmonosulfids immer nur Diphenyldisulfid beobachtet worden war, und da ferner vor allem die Bildung eines Produktes $(\text{PhSbS})_3$ interessierte, wurde nunmehr stets ein Verhältnis von Triphenylantimon zu Schwefel wie 1 : 3 eingesetzt, um damit der folgenden, hypothetischen und im Prinzip aus der Gleichung (35) entwickelten Bildungsweise der Produkte zu genügen:



Es zeigte sich, daß solche Mischungen auch unterhalb von 190°C schon reagieren.

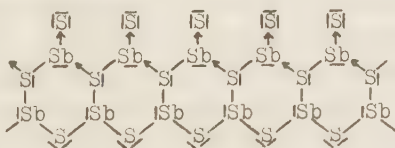
cc) Versuche mit variierten Reaktionstemperaturen

Bereits bei 180°C ist der durch die Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel gebildete "feine, rotbraune Niederschlag" in wesentlich höherer Ausbeute zu isolieren, während gleichzeitig die Bildung des schwarzen, kristallinen Antimontrisulfids zurückgeht (Versuch 43). Die in diesem Experiment isolierte Substanz entsprach gemäß ihrer analytischen Zusammensetzung im großen und ganzen zwar noch einem Antimontrisulfid, doch ergab sich nur ein Sb : S-Verhältnis wie 1 : 1,37 und außerdem eine Differenz dieser beiden Werte gegen 100 %, die, wie sich später herausstellte (Versuch 46), auf noch darin enthaltene, an Antimon gebundene Phenylgruppen zurückzuführen ist.

Da auch weitere Experimente bei noch tieferen Reaktionstemperaturen im Prinzip dieselben Ergebnisse ergaben (Versuche 44, 45), läßt sich über die Natur des bei der Reaktion von Triphenylantimon mit Schwefel zwischen 150 und 190°C gebildeten rotbraunen Produktes folgende Aussage machen:

Die Zusammensetzung der Substanz variiert stark mit den Reaktionsbedingungen. Bei längerem und höherem Erhitzen sowie bei einem Schwefel-Überschuß nähert sich die Summe ihres Antimon- und Schwefel-Gehalts immer mehr 100 % unter Ausbildung der idealen Zusammensetzung Sb_2S_3 , die schließlich in dem schwarzen, kristallinen Antimontrisulfid erreicht wird. Bei milderer Reaktionsbedingungen enthält das Produkt noch wechselnde Mengen von an Antimon gebundenen Phenylresten, jedoch lassen sich keine definierten Stoffe fassen, da auch diese Produkte bereits hochpolymer sind.

Es handelt sich bei den "feinen, rotbraunen Niederschlägen" also um Zwischenprodukte der "Entphenylierung" von Triphenylantimon durch Schwefel, die in ihrer Struktur bereits dem hochpolymeren Antimontrisulfid ähneln werden, für das H.KREBS⁵²⁾ folgenden Aufbau angibt:



Über die sich daraus für den Ablauf der Umsetzungen ergebenden

Vermutungen wird zusammenfassend im folgenden Abschnitt die Rede sein.

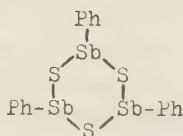
Produkte der Zusammensetzung $(\text{PhSbS})_n$, vor allem in niedermolekularer Form, wurden auch unterhalb von 190°C nicht beobachtet. Nach dem oben Gesagten müßte ihre Bildung durch möglichst tiefe Temperaturen begünstigt werden, doch ist die Umsetzungsrate bei 150°C bereits so gering (Versuch 46), daß es aussichtslos erscheint, sie durch die Umsetzung von Triphenylantimon mit elementarem Schwefel darzustellen.

dd) Zusammenfassung

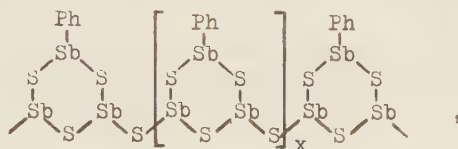
Bei Temperaturen oberhalb von 150°C reagiert Triphenylantimon wie die entsprechenden Metall-tetra-organyle der Gruppe IVb des Periodensystems mit elementarem Schwefel. Während dort allerdings definierte Zwischenstufen des Schwefelabbaus isoliert werden können, lassen sich im Falle des Triphenylantimons nur die Endstufen dieser Umsetzung, Antimontrisulfid und Diphenyldisulfid, eindeutig erfassen. Daneben tritt jedoch unter milderer Reaktionsbedingungen ein hochpolymeres Zwischenprodukt auf, das neben sehr viel Antimon und Schwefel auch noch Phenylgruppen enthält. Es ist als noch nicht vollständig "entphenyliertes" Antimontrisulfid anzusehen.

Obwohl außer diesem keine weiteren stabilen Zwischenprodukte der Umsetzung beobachtet wurden und sehr wahrscheinlich auch nicht auftreten, bestehen keine Bedenken, sie als Übergangszustände im Reaktionsgeschehen anzunehmen. (Vergl. dazu Abschnitt B.III.5., S. 54.) Damit wird aber auch der von M. SCHMIDT und H. SCHUMANN⁵⁰⁾ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die vorliegende Reaktion wahrscheinlich, wofür besonders auch die ähnliche Reaktionstemperatur (190°C) spricht. Diese kann sicher auch beim Triphenylantimon schon, begünstigt durch die dabei in der Schwefelschmelze im Gleichgewicht bereits vorliegenden Schwefelketten⁵³⁾, zur Präformierung eines Phenylanions und dadurch zur Einleitung des nukleophilen Abbaus des Schwefels führen. Das dann primär nach Gleichung (38) vielleicht gebildete

trimere Phenylantimonsulfid:



ist unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen jedoch nicht existent, sondern reagiert unter weiterem Schwefelabbau unter Polymerisierung über Körper der möglichen Struktur:



die jedoch nicht in stöchiometrischer Zusammensetzung anfallen, schließlich unter vollständiger Entphenylierung weiter zu dem hochpolymeren Antimontrisulfid (Struktur s.S. 47).

III. Untersuchungen über die Thiolyse phenylsubstituierter Antimonchloride

1. Problemstellung

Nachdem in dem vorangegangenen Kapitel bei der Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel bei höheren Temperaturen keinerlei Hinweise auf das Auftreten der vermuteten und erwarteten Produkte $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$, $(\text{PhSbS})_n$ und Ph_3SbS erhalten worden waren, erschien die Untersuchung wünschenswert, ob diese Substanzen auf anderem Wege zugänglich wären, und, bejahendenfalls, wie sie sich unter Bedingungen verhielten, die in den oben genannten Umsetzungen herrschten. Es war zu hoffen, daß dadurch auch eine weitere Aufklärung über den Ablauf jener Reaktionen zu erlangen war.

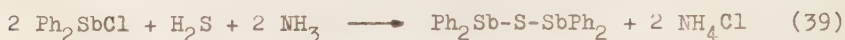
Als Syntheseweg bot sich für die genannten Produkte in allen Fällen die Thiolyse der entsprechenden Halogenide Ph_2SbX , PhSbX_2

und Ph_3SbX_2 an, die im Falle des Triphenylantimondibromids bei L.KAUFMANN⁵¹⁾ bereits zum Erfolg geführt hatte.

Besondere Aufmerksamkeit wurde natürlich den zu erwartenden Thiolyseprodukten der Phenylantimondihalogenide zugewandt, da hier mit dem Auftreten von Produkten unterschiedlichen Molekulargewichtes zu rechnen war.

2. Die Thiolyse von Diphenylantimon(III)-chlorid

Die Umsetzung von Diphenylantimon(III)-chlorid mit Schwefelwasserstoff sollte in ammoniakalischer Lösung nach:



zu Diphenylantimonsulfid führen, einem Produkt, das bereits auf anderem Wege von A.MICHAELIS und A.GÜNTHER⁵⁴⁾ dargestellt worden war.

In der Tat konnte dieser Reaktionsweg ohne Schwierigkeiten beschritten werden (Versuch 47), wobei das erwartete Produkt in 48%iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Diphenylantimonchlorid, isoliert wurde. Dieser Wert läßt sich aber durch eine etwas anders gestaltete Reaktionsführung sicher noch steigern.

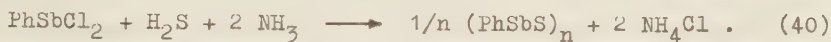
Zur Feststellung, ob das gebildete Produkt nun überhaupt in Schwefelschmelzen oberhalb von 150°C auftreten kann, wenn sie mit Triphenylantimon umgesetzt werden, wurde es einmal allein, zum zweiten in einer Mischung mit cyclo-Oktaschwefel auf die angegebene Temperatur und darüber erhitzt (Versuch 48). Dabei zeigte es sich, daß sich reines Diphenylantimonsulfid bis 190°C äußerlich zwar nicht veränderte, jedoch sicher zum Teil eine Disproportionierung erlitt, da es nach dem Erkalten nur schwer wieder zur Kristallisation zu bringen war und einen veränderten, unscharfen Schmelzpunkt zeigte.

In Gegenwart von elementarem Schwefel wurde es jedoch bereits bei 150°C unter Dunkelfärbung der Mischung zersetzt, wobei im Endergebnis wie bei den oben beschriebenen Reaktionen Antimontrisulfid und Organosulfide gebildet wurden.

Diphenylantimonsulfid ist also neben elementarem Schwefel oberhalb von 150°C nicht beständig.

3. Die Thiolyse von Phenylantimon(III)-dichlorid

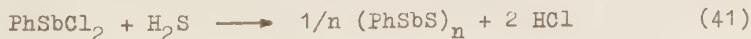
Analog zu der vorstehend beschriebenen Umsetzung sollte Phenylantimon-dichlorid unter den gleichen Bedingungen ein Produkt der Summenformel C_6H_5SbS ergeben, das entsprechend der geringen Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen in den höheren Perioden des Periodensystems nicht monomer zu erwarten war:



Es stellte sich jedoch heraus, daß alkoholische Ammoniaklösung ein ungeeignetes Medium für diese Umsetzung ist (Versuch 49), da sich der weitaus größte Teil des eingesetzten Phenylantimon-dichlorids, offenbar wegen einer Ammoniakatbildung, darin nicht löst. Trotz der geringen Konzentration wurde aber in einer klaren, gesättigten Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein gelber, flockiger Festkörper gebildet, der nach dem Trocknen ein gelbes, unlösliches und unschmelzbares, offensichtlich hochpolymeres Pulver bildete, das sich als das gesuchte Phenylantimonsulfid $(PhSbS)_x$ erwies. Niedermolekulare Produkte der gleichen Zusammensetzung wurden jedoch nicht gefunden.

Bei einer Wiederholung des Versuches mit Triäthylamin als Chlorwasserstoffakzeptor (Versuch 50) wurde das gleiche gelbe, polymere Produkt in 70 % der Theorie erhalten, weil in diesem Reaktionssystem keine Lösungsschwierigkeiten auftraten. Hier konnten jedoch ebenfalls keine niedermolekularen Phenylantimonsulfide isoliert werden, obwohl sich die zunächst farblose Mutterlauge ohne erkennbare Kausalität immer wieder gelb färbte und dabei polymeres $(PhSbS)_x$ ausschied.

Dieselben Beobachtungen wurden schließlich auch gemacht, als versucht worden war, die Umsetzung ohne Chlorwasserstoffakzeptor gemäß:



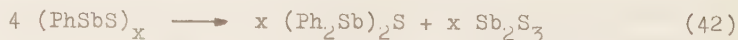
ablaufen zu lassen (Versuch 53). Die Tendenz zur Bildung hochmolekularer Phenylantimonsulfide scheint also wesentlich größer zu sein als die zur Bildung der entsprechenden niedermolekularen Verbindungen. Dennoch erscheint es nicht ausgeschlossen, durch eine weitere Variation der Reaktionsbedingungen doch noch das gesuchte Trimere aufzufinden.

Zur Kenntnis des polymeren, gelben Phenylantimonsulfids sei nun noch von einer überraschenden Beobachtung berichtet, die gemacht wurde, als versucht worden war, das Produkt durch eine Extraktion mit siedendem Alkohol von geringen darin noch vermuteten Triäthylaminhydrochlorid-Spuren zu befreien.

Während der Extraktion wurde die Substanz nämlich ständig dunkler, schrumpfte zusammen und verlor beträchtlich an Gewicht (Versuch 51). Dies wurde zunächst für eine "Depolymerisation" unter Herauslösen eines niedermolekularen Anteils gehalten, doch belehrten die Analysen, Schmelz- und Mischschmelzpunkte sowie die Infrarotspektren und Molekulargewichtsbestimmungen der aus dem alkoholischen Extrakt isolierten farblosen Kristalle bald eines besseren: es handelte sich einwandfrei um das Diphenylantimonsulfid $\text{Ph}_2\text{Sb-S-SbPh}_2$, wie es in dem vorangegangenen Abschnitt dieses Kapitels dargestellt worden war. Die erstaunliche Phenylgruppenübertragung wurde bestätigt durch eine Analyse des Extraktionsrückstandes, der einem Antimontrisulfid bereits sehr nahe kam, obwohl er noch in geringem Maße Phenylgruppen enthielt.

Die zunächst überraschende Feststellung der Bildung von Diphenylantimonsulfid aus Monophenylantimonsulfid wird jedoch verständlicher, wenn man die bei allen partiell phenylierten Antimonverbindungen beobachtete Disproportionierungsneigung in Betracht zieht. (Vergl. dazu die in der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ getroffenen Feststellungen.) In der Tat stimmt das Gewicht des gewonnenen Extraktionsrückstandes recht gut mit der für eine vollständige Entphenylierung zu erwartenden Menge an Antimontrisulfid überein.

Unter dem Einfluß des siedenden Alkohols disproportioniert das polymere Phenylantimonsulfid also fast quantitativ nach:



und in geringem Maße wohl auch nach:



da in den alkoholischen Extrakten auch eine kleine Menge eines nicht zur Kristallisation zu bringenden Öls enthalten war, das wahrscheinlich verunreinigtes Triphenylantimon darstellte.

Zum Abschluß der Untersuchungen über das polymere Phenylantimon-

sulfid wurde noch sein Verhalten gegenüber elementarem Schwefel bei erhöhten Temperaturen untersucht, obgleich aus den obigen Beobachtungen eigentlich schon feststand, daß es unter den Bedingungen der Reaktion zwischen Triphenylantimon und Schwefel nicht mehr stabil sein würde. In der Tat zersetzt sich das Produkt in reinem Zustand schon oberhalb von 100°C allmählich (Versuch 49), deutlicher oberhalb von 140°C (Versuch 52), und die Gegenwart von Schwefel scheint diese Zersetzungstemperaturen noch zu erniedrigen. Es ist also völlig ausgeschlossen, daß das polymere Phenylantimonsulfid bei 150°C oder darüber in Gegenwart von Schwefel oder auch für sich existent ist, was in gleicher Weise auch für niedermolekulare Produkte dieser Zusammensetzung gelten dürfte.

4. Die Thiolyse von Triphenylantimon(V)-dichlorid

Die Darstellung von Triphenylantimonsulfid durch die Thiolyse eines entsprechenden Halogenids hat bereits L.KAUFMANN⁵¹⁾ beschrieben:



Bei eigenen Untersuchungen wurde diese Umsetzung an der Thiolyse des analogen Chlorids nach:



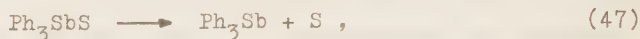
bestätigt (Versuch 54), wobei es sich als besonders wichtig erwies, die von A.MICHAELIS und A.REESE⁵⁶⁾ bei dem Einleiten eines Überschusses an Schwefelwasserstoff ausschließlich beobachtete Reduktion des Triphenylantimondichlorids zu Triphenylantimon:



durch genaue Dosierung des Schwefelwasserstoffes zu vermeiden.

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol erwies sich das erhaltene Produkt eindeutig als monomer (Versuch 54). Obwohl es sich also um das fünfwertige Analogon des bisher ausschließlich polymer gefundenen Phenylantimon(III)-sulfids handelt, ist hier der Schwefel offensichtlich gezwungen, in eine semipolare Doppelbindung auszuweichen, da die sperrigen Phenylreste keine höhere Bindigkeit des Antimons gegenüber Schwefel mehr erlauben.

Auch das Triphenylantimonsulfid wurde schließlich noch in seinem Verhalten gegenüber einer Schwefelschmelze untersucht (Versuch 55). Wie schon bei den Umsetzungen von Triphenylantimon mit Schwefel vermutet (Abschnitt B.II.2.b.aa., S. 44), zerfällt es oberhalb von 150°C in einer Redoxreaktion zunächst in Triphenylantimon und Schwefel (vergl. dazu Gleichung 46):



wobei letzterer dann, wie ausführlich besprochen, "entphenylierend" auf die Antimon-Phenyl-Bindung einwirken kann. Diese Erscheinung wird natürlich durch die Gegenwart von zusätzlichem elementarem Schwefel verstärkt.

5. Zusammenfassung

Durch Thiolyse-Reaktionen der entsprechenden Chloride konnten die bei der thermischen Umsetzung zwischen Triphenylantimon und elementarem Schwefel vermuteten, dort aber nicht aufgefundenen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb-S-Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbS})_x$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbS}$ in eindeutiger und übersichtlicher Weise dargestellt werden. Das hier erstmals beschriebene Phenylantimonsulfid wurde allerdings nur in einer gelben, hochpolymeren Form isoliert, die bei der Behandlung mit siedendem Alkohol eine überraschende, quantitative Disproportionierung zu Diphenylantimonsulfid und Antimontrisulfid erleidet. Monomeres oder niedermolekulares Phenylantimonsulfid wurde nicht beobachtet. Doch lassen Anzeichen darauf schließen, daß solche Produkte zumindest in Lösung für kurze Zeit stabil sind, ehe sie ebenfalls polymerisieren. Das Triphenylantimonsulfid ist dagegen eindeutig monomer. Bei der thermischen Behandlung, insbesondere in Gegenwart von elementarem Schwefel, erleiden alle drei Produkte eine mehr oder weniger rasche Zersetzung, die in jedem Fall bei 190°C zu einer vollständigen Entphenylierung führt. Damit ist jedoch der Beweis erbracht, daß solche Substanzen unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Triphenylantimon mit elementarem Schwefel nicht existent sein können. Falls sie intermediär gebildet werden sollten, werden sie sofort im angegebenen Sinne weiterreagieren.

C. Beschreibung der Versuche

I. Versuche zur Bildung von Antimonhalogenid-ätheraten

Allgemeines

1. Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel

Soweit verfügbar, gelangten in den folgenden Versuchen im Handel erhältliche Präparate der Firmen E.MERCK AG., Darmstadt, und RIEDEL DE HAEN, Seelze-Hannover, möglichst im Reinheitsgrade "pro analysi" zur Anwendung. SbBr_3 ⁵⁸⁾ und SbI_3 ⁵⁹⁾ wurden auch aus den Elementen synthetisiert. Dasselbe gilt für das in reiner Form allerdings unbekannte SbBr_5 , das durch stöchiometrische Zusammengabe entsprechender Mengen SbBr_3 und Brom in die Reaktionen eingesetzt wurde. Die phenylsubstituierten Antimonchloride wurden nach den in der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ ausführlich beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt, ebenso die benötigten SbH_3 -Lösungen¹⁾.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden ebenfalls in handelsüblichem Reinheitsgrad eingesetzt, zuvor allerdings stets auf das sorgfältigste getrocknet, um jegliche Verunreinigung der darzustellenden Substanzen durch Hydrolyseprodukte auszuschließen.

2. Analytische Verfahren

Bei der Durchführung der in den folgenden Versuchen erwähnten Analysen wurden im wesentlichen die schon in der vorangegangenen Diplom-Arbeit¹⁾ beschriebenen Verfahren benutzt. Es sei daher an dieser Stelle nur das Prinzipielle der Verfahren noch einmal wiederholt.

a) Sb-Bestimmung

Liegt das Antimon der zu analysierenden Verbindung in löslicher dreiwertiger Form vor, so kann wie bekannt direkt oxydimetrisch titriert werden. Ist es jedoch fünfwertig, muß es vor der Titration zur dreiwertigen Stufe reduziert werden, was schnell und quantitativ durch Versetzen der Analysenlösung mit wäßriger schwefliger Säure und Verkochen des überschüssigen SO_2 gelingt.

Anschließend kann wie gewohnt titriert werden.

Ist die Analysenprobe jedoch in den üblicherweise zur Titration verwendeten Lösungsmitteln (wäbr. Salzsäure, wäbr. Weinsäure, Methanol-Wasser-Gemische) unlöslich, so muß sie vor der Bestimmung aufgeschlossen werden (vergl. ¹⁾), wonach das Antimon in löslicher fünfwertiger Form vorliegt, die wie oben weiterbehandelt wird.

b) Halogen-Bestimmung

Bei in Methanol-Wasser-Gemischen klar löslichen Substanzproben kann das durch Hydrolyse gebildete Halogenidion entweder acidimetrisch oder argentometrisch (nach VOLHARD) bestimmt werden. Das letztere Verfahren läßt sich auch bei in wäßriger Weinsäure löslichen Verbindungen anwenden. Ist das zu bestimmende Halogen dagegen nicht hydrolysierbar, oder ist die Substanz in den so eben genannten Medien unlöslich, muß der eigentlichen Bestimmung ein Aufschluß vorausgehen, den man am besten nach B. WURZ-SCHMITT⁵⁷⁾ durchführt.

c) Bestimmung der organischen Bestandteile

Die organischen Bestandteile der im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden entweder, wie allgemein üblich, durch Verbrennung der Substanz und Ermittlung ihres Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts bestimmt, oder aber durch eine Differenzwägung vor und nach der thermischen Zersetzung, wenn der organische Anteil vollständig flüchtig war und die Grundsubstanz unter den gewählten Bedingungen keinerlei Veränderung erlitt.

3. Schmelzpunktsbestimmung

Da es sich bei den zu erwartenden Verbindungen um Molekülkomplexe handelte (vergl. S.13), wurden alle Schmelzpunkte im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt, wobei stets darauf geachtet wurde, daß das gesamte Röhrchen vollständig von der Heizflüssigkeit umspült wurde. Werden diese Umstände nicht beachtet, lassen sich die angegebenen Werte infolge partieller Zersetzung der untersuchten Verbindung nicht reproduzieren.

Versuch 1

Zweck: Isolierung und Analyse des "rotbraunen Niederschlages" aus der Umsetzung zwischen SbH_3 und Brom in Diäthyläther.

Durchführung: 10 ml -78°C kalter ätherischer SbH_3 -Lösung mit einem Gehalt von 22 mg SbH_3/ml (-78°C) ($220 \text{ mg} = 1,76 \text{ mmol}$) wurden aus einer vorgekühlten Pipette langsam in 45 ml 2,5 %iger Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ($1,125 \text{ g} = 14,1 \text{ mVal Br}$) von Raumtemperatur eingetropft. Dabei bildete sich augenblicklich ein dunkelroter Niederschlag, außerdem wurden heftig weiße Nebel von HBr entwickelt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende klare Lösung abdekantiert, das Reaktionsprodukt zweimal mit trockenem Äther ausgewaschen, auf einer Tonplatte getrocknet und sofort auf seinen Antimon- und Brom-Gehalt untersucht, da es an der Luft zu zerfließen begann.

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	107,5	8,12	60,36		
2	92,6	7,18	61,96		
3	126,3			3,36	16,41
4	134,8			3,59	16,42

Ergebnis: Bei der Umsetzung von ätherischer SbH_3 -Lösung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich eine dunkelrote, an feuchter Luft unbeständige Verbindung, die im Mittel 61,16 % Brom und 16,42 % Antimon enthält; das entspricht einem Verhältnis

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,67$$

Versuch 2

Zweck: Wiederholung von Versuch 1 unter Verwendung einer ätherischen Bromlösung.

Durchführung: In 30 ml wasserfreien, auf -78°C gekühlten Äther wurden 0,36 ml Brom ($1,13 \text{ g} = 14,1 \text{ mVal}$) einpipettiert, wobei sich eine hell-orangefarbene, homogene Lösung bildete. In diese wurden bei -78°C 10 ml einer ätherischen SbH_3 -Lösung mit 22 mg SbH_3/ml (-78°C) ($220 \text{ mg} = 1,76 \text{ mmol SbH}_3$) eingetragen. Es bildete sich wiederum sofort ein hellroter, nicht klebender Niederschlag, der beim Aufwärmen des Reaktionsgefäßes auf Zimmertemperatur allmählich etwas dunkler wurde. Der überstehende Äther wurde abdekantiert und der Niederschlag zweimal mit trockenem Äther ausgewaschen. Da sich der Waschäther jedesmal hellbraun färbte, wurde er auf Antimon untersucht: die Prüfung verlief

positiv, das Reaktionsprodukt löst sich also in Äther. Ein Teil der erhaltenen Substanz wurde sofort nach dem Trocknen auf der Tonplatte analysiert (a), ein anderer wurde im Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) getrocknet und dann ebenfalls auf seinen Sb- und Br-Gehalt untersucht (b).

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000) ³	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
a 1	63,2	4,74	59,94		
a 2	84,0			2,20	16,15
b 1	50,0	3,85	61,22		
b 2	52,3	3,95	60,36		
b 3	75,0			1,90	16,78
b 4	80,5			2,19	16,78

Ergebnis: Bei der Umsetzung von SbH_3 mit Brom, beide in ätherischen Lösungen, bildet sich ebenfalls das dunkelrote Produkt, das bei sofortiger Analyse eine ungefähr reproduzierbare Zusammensetzung zeigt:

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,61$$

Beim Aufbewahren im Vakuum nehmen jedoch Brom- und Antimon-Gehalt zu und ersterer im Vergleich zu letzterem ab:

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,52$$

Versuch 3

Zweck: Darstellung und Analyse des "dunkelroten Produktes" unter möglichst schonenden Bedingungen.

Durchführung: Wie in Versuch 2 wurde eine ätherische Lösung von 0,54 ml Brom (1,69 g = 21,2 mVal) mit 15 ml einer ätherischen SbH_3 -Lösung vom Gehalt 22 mg SbH_3 /ml (-78°C) (330 mg = 2,65 mmol SbH_3) bei -78°C umgesetzt. Das gebildete Produkt wurde in einer Tiefkühlfritte (-78°C) gesammelt und scharf abgesaugt, von den letzten Lösungsmittelresten durch rasches Abpressen auf Ton befreit und sofort analysiert:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-AgNO ₃ (f=1,000) ³	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	85,7	6,85	63,75		
2	97,1	7,67	63,11		
3	76,3			2,02	16,33
4	111,2			2,94	16,29

Ergebnis: Wenn man bei der Aufarbeitung des aus SbH₃ und Brom in Äther gebildeten Produktes eine Zersetzung möglichst weitgehend ausschließt, enthält es im Mittel 16,31 % Sb und 63,43 % Br, was einem Verhältnis von

$$\underline{\text{Sb : Br} = 1 : 5,91}$$

entspricht.

Versuch 4

Zweck: Analyse des Reaktionsproduktes aus Versuch 3 nach Aufbewahren unter vermindertem Druck.

Durchführung: Ein Teil des Reaktionsproduktes aus Versuch 3 (0,7 g) wurde in einem kleinen Kolben bei ZT. 5 Stunden über ein wirksames CaCl₂-Rohr an das Wasserstrahlvakuum angeschlossen. Die danach dunkelrote, vollkommen trockene, aber sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz ergab folgende Analysenwerte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-AgNO ₃ (f=1,000) ³	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	137,0	10,73	62,59		
2	97,7	7,55	61,75		
3	101,1			3,09	18,85
4	170,7			5,01	18,10

Ergebnis: Nach Aufbewahren unter vermindertem Druck (12 Torr) ändert sich die Zusammensetzung der aus SbH₃ und Brom in Äther gebildeten Substanz, wie schon in Versuch 2 beobachtet. Nach 5 Stunden bei 12 Torr beträgt der mittlere Gehalt an Sb und Br 18,48 bzw. 62,17 %, woraus sich das Sb : Br-Verhältnis zu

$$\underline{\text{Sb : Br} = 1 : 5,13}$$

errechnet.

Versuch 5

Zweck: Versuch zur Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus ätherischer SbH_3 -Lösung und Brom.

Durchführung: Ein auf die gleiche Weise wie in den Versuchen 1 bis 3 gewonnenes und durch Abpressen von anhaftendem Lösungsmittel befreites Umsetzungsprodukt aus SbH_3 und Brom in Äther wurde durch längeres Kochen in trockenem CCl_4 in "Lösung" gebracht. Dabei bildete sich zunächst ein rotbraunes Öl, das sich schließlich, unter ständiger Bromabgabe mit den Lösungsmitteldämpfen, vollständig und klar auflöste. Beim Abkühlen kristallisierten schwach rötlich gefärbte, gefiederte Kristallnadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus trockenem CCl_4 farblos waren und nach Trocknen im Vakuum-Exsikkator (12 Torr, konz. H_2SO_4) bei $117-120^\circ\text{C}$ (zugeschmolzenes Röhrchen) schmolzen. Ihre Sb- und Br-Gehaltsbestimmung gemäß den einleitend genannten Verfahren ergab folgende Werte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	22,8			1,13	30,56
2	20,8	1,57	60,32		

Diese Werte entsprechen einem Sb : Br-Verhältnis von

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 3,007 ;$$

die Differenz ihrer Summe gegen 100 beträgt 9,12 %.

Erwärmt man die erhaltenen Kristalle vorsichtig im Wasserstrahl- oder noch besser im Ölpumpenvakuum, so verlieren sie unter Verwittern rasch an Gewicht und sublimieren schließlich an die kälteren Stellen der benutzten Apparatur. Die dort isolierten Kristalle zeigen einen Schmelzpunkt von $97-98^\circ\text{C}$ und geben mit reinem SbBr_3 keinerlei Schmelzpunktsdepression.

Ergebnis: Bei dem Versuch zur Umkristallisation des Reaktionsproduktes aus ätherischer SbH_3 -Lösung und Brom in CCl_4 tritt Zersetzung unter Bromabgabe und Bildung einer neuen Verbindung des dreiwertigen Antimons ein, die wahrscheinlich das 2 : 1 - Ätherat des SbBr_3 darstellt:

2 $\text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (MG = 797,14)

berechnet: Sb = 30,55 %; Br = 60,15 %; Äther = 9,30 %

gefunden: Sb = 30,56 %; Br = 60,32 %; Äther = 9,12 % (als
Diff.geg.100)

Beim Erhitzen im Ölvakuum gibt die neue Verbindung den komplex gebundenen Äther ab und geht schließlich in reines SbBr_3 über.

Versuch 6

Zweck: Untersuchung des Verhaltens des Reaktionsproduktes aus ätherischer SbH_3 -Lösung und Brom im Ölpumpenvakuum (1 Torr).

Durchführung: Die wie in den Versuchen 1 - 3 dargestellte Substanz wurde in einem 50 ml-Kölbchen an das Ölpumpenvakuum (1 Torr) angeschlossen. Dabei wurde aller noch anhaftender Äther rasch entfernt und die Substanz trocknete vollkommen. Nach 1/2 Std. begann jedoch eine Zersetzung des dunkelroten Produktes: es wurde langsam heller und in einer zwischen Kolben und Pumpe geschalteten Falle, die auf die Temperatur der flüssigen Luft gekühlt war, sammelte sich allmählich eine dunkelrote Abscheidung an. Beim Erwärmen des Kölbchens auf 80°C schmolz die Substanz zusammen und begann zu sublimieren, wobei sich an den kälteren Stellen des Ableitungsrohres helle, leicht gelblich gefärbte Kristalle absetzten. Sie wurden in einer kleinen Sublimationsapparatur resublimiert (Fp. 98°C) und wie oben beschrieben auf ihren Sb- und Br-Gehalt untersucht. (Der Sublimationsrückstand betrug jeweils nur eine geringe Menge eines lockeren, rötlichen Pulvers, das bis 250°C nicht geschmolzen war.)

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	97,5	8,03	65,82		
2	97,0	8,01	65,99		
3	87,8			4,82	33,67
4	114,6			6,33	33,85

Ergebnis: Im Ölpumpenvakuum (1 Torr) zersetzt sich das aus ätherischer SbH_3 -Lösung und Brom gebildete Reaktionsprodukt vollständig, wobei sich durch Sublimation farblose Kristalle von SbBr_3 isolieren lassen:

SbBr_3 (MG = 361,51)

berechnet: Sb = 33,68 %; Br = 66,32 %; Fp. (Lit.) 97°C

gefunden: Sb = 33,76 %; Br = 65,91 %; Fp. 98°C

Versuch 7

Zweck: Darstellung des in Versuch 5 gefundenen SbBr_3 -diäthylätherats aus den Komponenten.

Durchführung: SbBr_3 wurde in CCl_4 bei ZT. klar gelöst und mit wenig Äther versetzt. Nach dem Einengen der erhaltenen Lösung durch gelindes Erwärmen und wieder Abkühlen (evtl. Eis-Kochsalz-Mischung) bildeten sich nadelförmige, stark gefiederte Kristalle, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei $116-120^\circ\text{C}$ schmolzen. (Ungefiederte Nadeln vom Fp. $96-98^\circ\text{C}$ zeigen an, daß zu wenig Äther benutzt oder bei zu hoher Temperatur eingeengt wurde und nur SbBr_3 auskristallisierte.)

Die Analyse des im Vakuum-Exsikkator (12 Torr, konz. H_2SO_4) getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	% Br	ml 0,1n-Jod (f=1,013)	% Sb
1	70,2			3,45	30,38
2	103,5			5,12	30,46
3	118,7	8,88	59,88		
4	62,6	4,74	60,30		

Ergebnis: Die in Versuch 5 erstmalig dargestellte Verbindung $2 \text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist auch aus SbBr_3 und Diäthyläther darstellbar, und zwar in ausgezeichneter Übereinstimmung der Analysenwerte:

$2 \text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (MG = 797,14)

	berechnet	gefunden	
		Vers. 5	Vers. 7
Sb	30,55 %	30,56 %	30,42 %
Br	60,15 %	60,32 %	60,09 %
Äther	9,30 %	9,12 % ⁺	9,49 % ⁺

⁺) als Diff. geg. 100

Versuch 8

Zweck: Darstellung eines SbF_3 -diäthylätherats.

Durchführung: Zu 50 ml Äther wurde in einem 100 ml-Kolben (mit Trockenrohr) 1 g SbF_3 gegeben und durch gelindes Erwärmen zu lösen versucht. Die Lösung wurde schwach milchig-trüb, es ging jedoch fast kein SbF_3 in Lösung. Daher wurde vom Ungelösten heiß abfiltriert und das Filtrat am Wasserstrahlvakuum bis zur Trockne eingeengt. Dabei setzte sich an der Kolbenwand ein hauchdünner, farbloser Niederschlag ab, der selbst für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichte. Beim Stehen über Nacht zer setzte sich dieser Beschlag unter Schwarzfärbung, wobei beißen der Geruch von Fluorwasserstoff auftrat.

Ergebnis: Aus einer klaren, mit SbF_3 gesättigten Ätherlösung kristallisierte beim Verdampfen des Lösungsmittels ein weißer Niederschlag aus. Die geringe Ausbeute ließ jedoch keinerlei Analysen zu.

Versuch 9

Zweck: Erzielung einer höheren Ausbeute des "weißen Niederschla ges" aus Versuch 8.

Durchführung: 1 g SbF_3 wurde in einer Reibschale fein verrieben, in einem Schliffkolben mit 150 ml Äther versetzt und unter Rüh ren (Magnetrührer) eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit erschien danach milchig-trüb, es ging aber offensichtlich nur sehr wenig SbF_3 in Lösung. Daher wurde wiederum heiß abfiltriert und das Filtrat mittels Wasserstrahlvakuum bei ge lindem Erwärmen (Föhn) bis auf 1 ml eingeengt. Dabei bildete sich in geringen Mengen ein weißer Niederschlag, der mittels einer Pipette auf eine Tonplatte überführt wurde, wo er jedoch nach wenigen Sekunden bereits zu zerfließen begann, ohne daß Analy sen oder eine Schmelzpunktsbestimmung vorgenommen werden konnten.

Ergebnis: Antimontrifluorid ist in Äther sehr schlecht löslich. Ein evtl. gebildetes Addukt ist stark hygroskopisch. Die präpa rative Darstellung eines SbF_3 -diäthylätherats erscheint somit nicht sehr aussichtsreich.

Versuch 10

Zweck: Darstellung eines Antimontrifluorid-dioxanats.

Durchführung: In einem 100 ml-Schliffkolben, versehen mit CaCl_2 -Trockenrohr, wurden 3 g SbF_3 mit 60 ml absolutem Dioxan versetzt und im siedenden Wasserbad zu lösen versucht. Nach längerem Erwärmen färbte sich das Dioxan braun, das SbF_3 ging aber nicht quantitativ in Lösung. Daher wurde vom Ungelösten heiß abfiltriert und das klare, etwas braungefärbte Filtrat auf ZT. erkalten gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich helle Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert, gründlich mit Dioxan ausgewaschen, vom Lösungsmittel abgepreßt und in einen Vakuum-Exsikkator überführt (12 Torr, konz. H_2SO_4). Dabei verwitterten die Kristalle jedoch allmählich, und ihr Sb-Gehalt nahm laufend zu. Die gewählten Trocknungsbedingungen wirkten also bereits zersetzend auf die gebildete Verbindung.

Daher wurde ein zweiter Ansatz im Vakuum-Exsikkator bei 12 Torr nur über CaCl_2 getrocknet. Diesmal trat nach 12 Std. Gewichtskonstanz ein, ohne daß die Kristalle ein verwittertes Aussehen erhielten. Eine Schmelzpunktsbestimmung im geschlossenen Röhrchen ergab Schmelzgrenzen von $162-167^\circ\text{C}$. (SbF_3 : 292°C)

Die Sb-Gehaltsbestimmung nach 12 Stunden Trocknen (Proben 1 und 2) und nach 10 Tagen Aufbewahren unter den gleichen Bedingungen (Proben 3 und 4) ergab praktisch übereinstimmende Werte:

Probe	Einwaage mg	0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	69,5	5,27	32,3	46,44
2	113,6	8,55	52,4	46,09
3	129,7	9,70	59,4	45,80
4	125,0	9,40	57,6	46,05

Da die Fluoridbestimmung in Gegenwart von Antimon nicht ohne weiteres möglich ist (vergl. z.B. E.RINCK⁶⁰) und R.GEYER⁶¹), wurde eine Bestimmung des Dioxangehalts durch Zersetzung und Differenzwägung des möglicherweise vorliegenden SbF_3 -dioxanats versucht. Dazu wurde eine Probe von 537,4 mg der Substanz zusammen mit einer Parallelprobe von 1015,0 mg reinen Antimontrifluorids auf 100°C erhitzt und nach 1 Std. die Gewichtsabnahme bestimmt. Diese betrug im ersten Fall 170,8 mg = 31,78 %, während das SbF_3 praktisch gewichtskonstant geblieben war (-4,6 mg = -0,45 %).

Ergebnis: Bei der Umsetzung zwischen SbF_3 und Dioxan bilden sich farblose, über CaCl_2 bei 12 Torr längere Zeit stabile Kristalle vom Fp. $162-167^\circ\text{C}$ (zuge Schm. Röhrchen), deren Zusammensetzung einer Verbindung $\text{SbF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ entspricht:

$\text{SbF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (MG = 266,86)

berechnet: Sb = 45,62 %; Dioxan = 33,08 %

gefunden: Sb = 46,09 %; Dioxan = 31,78 %

Die neue Verbindung wird über konz. H_2SO_4 bei 12 Torr langsam, durch Erwärmen auf 100°C rasch in die Komponenten zersetzt.

Versuch 11

Zweck: Darstellung eines Antimotrifluorid-tetrahydrofuranats.

Durchführung: In einem 50 ml-Schliffkolben, versehen mit CaCl_2 -Trockenrohr, wurden 5 g SbF_3 mit 15 ml THF versetzt und durch gelindes Erwärmen mit dem Fön gelöst, wobei sich die Lösung milchig trübte. Es wurde heiß abfiltriert (Asbestfilter) und das klare Filtrat mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe eingeeengt. Nach kurzer Zeit flockte ein voluminöser, weißer Niederschlag aus, der sich schnell am Boden des Kolbens absetzte. Er wurde abfiltriert, durch Abpressen vom anhaftenden Lösungsmittel weitgehend befreit und in einen mit CaCl_2 gefüllten Exsikkator überführt. Als sich nach 3 Std. Gewichtskonstanz eingestellt hatte, wurde der Gehalt an Antimon bestimmt:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	127,6	14,2	87,0	68,16
2	156,3	17,3	108,5	67,87

Eine Schmelzpunktsbestimmung zeigte, daß sich die Substanz bis 260°C nicht veränderte.

Eine Wiederholung des Versuches bestätigte diese Ergebnisse.

Ergebnis: Aus SbF_3 und THF bildete sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Additionsverbindung. Dagegen gelingt es, Antimotrifluorid aus THF umzukristallisieren, wie die sehr guten Analysenwerte zeigen:

SbF_3 (MG = 178,76) berechnet: Sb = 68,11 %
 gefunden: Sb = 68,02 %

Versuch 12

Zweck: Darstellung eines Antimontrichlorid-diäthylätherats.

Durchführung:

- a) Ca. 2 g SbCl_3 wurden in 5 ml Äther in der Kälte klar gelöst. Durch vorsichtiges Erwärmen mit dem Fön wurde der Äther weitgehend abgedampft, zurück blieb ein zähflüssiges, leicht grünlich gefärbtes Öl. Es wurde versucht, durch Abkühlen auf 0°C und Anreiben mit dem Glasstab eine Kristallisation zu erreichen. Doch auch bei der Temperatur der flüssigen Luft erstarrte das Öl nur glasig. Beim darauffolgenden Erwärmen auf ZT. zerfloß es erneut ölig.
- b) SbCl_3 wurde in CCl_4 in der Wärme gelöst und mit Äther versetzt. Nun wurde das Lösungsmittel teilweise verdampft, jedoch beim Abkühlen auf 0°C keine Kristallisation erreicht. Beim weiteren Abdampfen des Lösungsmittels entstand wieder das Öl wie unter a) beschrieben.
- c) In einem Schliffkolben wurde SbCl_3 in Äther klar gelöst, mit CCl_4 versetzt und 15 Min. rückflußgekocht. Die Lösung färbte sich dabei dunkel. Zum Schluß wurde das Lösungsmittel weitgehend abgedampft. Bei 0°C und Anreiben mit dem Glasstab fielen diesmal dunkelgefärbte Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und im Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) eine Stunde lang getrocknet. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab Werte von $67-69^\circ\text{C}$.

Ergebnis: Unter den angegebenen Bedingungen konnte aus Umsetzungen zwischen SbCl_3 und Äther kein kristallines Addukt beider Verbindungen isoliert werden. Wenn sich überhaupt ein definiertes Addukt bildet, dann müßte es bei ZT. flüssig sein, was jedoch unwahrscheinlich ist. SbCl_3 hält wohl eher wechselnde Mengen Äther "ölig" gebunden fest und gibt sie nur zögernd wieder ab. Analysen der Öle wurden daher nicht gemacht. - Bei den Kristallen unter c) dürfte es sich um verunreinigtes SbCl_3 (Fp. $72,9^\circ\text{C}$), also das Ausgangsprodukt, handeln.

Versuch 13

Zweck: Darstellung des Antimontrichlorid-dioxanats der Formel $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nach C.J.KELLEY und P.A.McCUSKER¹²⁾.

Durchführung: In einem 25 ml-Schliffkolben, versehen mit einem durch ein Trockenrohr geschützten Rückflußkühler, wurden 9 g SbCl_3 unter Kühlung (!) nach und nach mit 18 ml Dioxan versetzt und anschließend 10 Min. rückflußgeköcht. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und das noch feuchte Rohprodukt (14,6 g) durch Umkristallisieren weiter zu reinigen versucht. Dazu wurde die gewonnene Substanz in 30 ml Dioxan aufgenommen und in der Siedehitze klar gelöst. Nach erneutem Abkühlen und vollständigem Auskristallisieren wurden die Kristalle abfiltriert und in einen Vakuum-Exsikkator (12 Torr, konz. H_2SO_4) überführt. Nach Eintreten von Gewichtskonstanz (Ausbeute 13,4 g) wurde der Schmelzpunkt bestimmt, der einen Schmelzbereich von $157-160^\circ\text{C}$ ergab, und eine Sb- und Cl-Gehaltsbestimmung vorgenommen:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	197,5	10,80	66,1	33,49
2	116,7	6,45	39,5	33,85
3	202,5	11,05	67,7	33,42

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Cl	% Cl
4	117,7	18,00	8,00	34,9	29,64
5	294,1	26,10	1,90	86,1	29,26

Ergebnis: Das von C.J.KELLEY und P.A.McCUSKER¹²⁾ beschriebene Antimontrichlorid-dioxanat der Zusammensetzung $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ konnte nachgearbeitet werden. Das Addukt stellt staubzuckerartige Kristalle dar, die auch in feuchter Luft stabil sind. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 13,4 g, das sind 94,1 % der theoretischen Menge, bezogen auf das eingesetzte SbCl_3 .

$2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (MG = 720,56)

berechnet: Sb = 33,80 %; Cl = 29,52 %

gefunden: Sb = 33,59 %; Cl = 29,45 %

Versuch 14

Zweck: Darstellung eines Antimontrichlorid-tetrahydrofuranats.

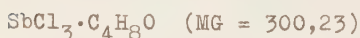
Durchführung: In einem 20 ml-Schliffkolben wurden 10 g SbCl_3 unter Eiskühlung mit 6 ml THF übergossen, vorsichtig erwärmt und

bei 30°C in Lösung gebracht. Dann wurde auf 0°C abgekühlt und die Kristallisation durch Anreiben mit einem Glasstab eingeleitet. In kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem farblosen Kristallkuchen. Deshalb wurde noch 1 ml THF dazugegeben, bei 30°C wieder klar gelöst und erneut auf ZT. erkalten gelassen. Nach Animpfen mit den zuvor erhaltenen Kristallen fielen nunmehr schöne, nadelförmige, farblose Kristalle aus. Sie wurden abfiltriert, mit THF von -50°C ausgewaschen und in einem Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. (Bei einer Parallelprobe, die bei 12 Torr über konz. H_2SO_4 aufbewahrt wurde, trat Zersetzung unter Schwarzfärbung der Substanz ein.) Schmelzpunktsbestimmungen während des 36-stündigen Trocknungsprozesses ergaben schließlich einen konstanten Schmelzbereich von 54-57°C (zugeschm. Röhrchen). Die Gehaltsbestimmung der gewichtskonstanten Substanz führte zu folgenden Werten:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	92,5	6,10	37,4	40,39
2	77,8	5,15	31,6	40,54

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Cl	% Cl
3	91,5	10,40	1,20	32,2	34,93
4	104,0	14,50	3,95	36,6	35,19

Ergebnis: Die Analysenergebnisse wie auch die reproduzierbaren Schmelzgrenzen von 54-57°C deuten auf eine neue Verbindung, nämlich ein 1 : 1-Addukt zwischen SbCl_3 und THF, hin. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist die Kühlung beim Zusammengeben der Reaktionspartner besonders wichtig, um jegliche Zersetzung der Ausgangsprodukte zu vermeiden. Dem neuen SbCl_3 -Komplex kommt die Formel $\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ zu:



berechnet: Sb = 40,55 %; Cl = 35,43 %

gefunden: Sb = 40,47 %; Cl = 35,06 %

Versuch 15

Zweck: Darstellung des Antimontribromid-dioxanats der Formel

2 $\text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ nach C.J.KELLEY und P.A.McCUSKER¹²⁾.

Durchführung: 3,6 g SbBr_3 wurden in einem 25 ml-Schliffkolben (versehen mit CaCl_2 -Rohr) in 18 ml Dioxan in der Siedehitze klar gelöst. Dann wurde langsam erkalten gelassen, wobei sich tannenbaumartige Kristalle bildeten, die sich in der Kristallform deutlich von den Nadeln des reinen SbBr_3 unterschieden. Sie wurden abfiltriert und das noch lösungsmittelhaltige Rohprodukt einer Reinigung durch Umkristallisation unterworfen. Dazu wurde die gewonnene Substanz in insgesamt 14 ml Dioxan in der Siedehitze klar in Lösung gebracht. Es wurde erneut abkühlen gelassen, abfiltriert und die Kristalle in einen Vakuum-Exsikkator (12 Torr, konz. H_2SO_4) überführt. Nach 2 Std. stellte sich Gewichtskonstanz ein (Fp. $120-126^\circ\text{C}$ im zugeschm. Röhrchen), das Produkt wog 3,62 g, was einer Ausbeute von 73,3 % bezogen auf das eingesetzte SbBr_3 entspricht. Die danach durchgeführte Sb- und Br-Bestimmung ergab folgende Werte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	219,7	8,87	54,3	24,73
2	278,2	11,22	68,7	24,70

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Br	% Br
3	95,7	10,00	4,20	45,5	47,51
4	113,3	13,10	6,13	54,4	48,04

Ergebnis: Das von KELLEY und McCUSKER beschriebene SbBr_3 -dioxanat konnte in 73,3 %iger Ausbeute aus den Komponenten dargestellt werden. Es stellt weiße, derbe Kristalle von typischer Kristallform mit Schmelzgrenzen zwischen $120-126^\circ\text{C}$ dar und ist schwach hygroskopisch. Die quantitative Analyse bestätigte seine Zusammensetzung.

2 $\text{SbBr}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (MG = 987,32)

berechnet: Sb = 24,67 %; Br = 48,56 %

gefunden: Sb = 24,72 %; Br = 47,78 %

Versuch 16

Zweck: Darstellung eines Antimontribromid-tetrahydrofuranats.

Durchführung: In einem kleinen Schliffkolben wurden 5 g SbBr_3 vorsichtig unter Kühlung mit 2 ml THF versetzt und im Wasserbad bei 70°C allmählich in Lösung gebracht. Beim Abkühlen erstarrte die ganze Masse eisblumenartig. Daher wurde noch 1 ml THF zugegeben und wieder bei 70°C klar gelöst. Nach erneutem Abkühlen wurde die Kristallisation durch Anreiben mit einem Glasstab eingeleitet, wobei sich feinkörnige Kristalle ausbildeten. Diese wurden abfiltriert und einige Male mit stark gekühltem THF (-50°C) ausgewaschen. Von noch anhaftendem Lösungsmittel wurde weitgehend abgepreßt, jedoch nicht vollständig trockengesaugt, da die Substanz schwach hygroskopisch war, was sich bei der starken Abkühlung nach dem Auswaschen besonders unangenehm auswirkte. Die Kristalle wurden daher auch sofort in einen Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) überführt. (In einem Vorversuch hatte sich gezeigt, daß die Substanz bei 12 Torr über konz. H_2SO_4 bereits zersetzt wird.) Nach 2 Std. stellte sich Gewichtskonstanz ein, und eine Schmelzpunktsbestimmung ergab einen Schmelzbereich von $71-73^\circ\text{C}$. Nun wurden Einwaagen gemacht und der Gehalt an Antimon und Brom bestimmt.

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	171,3	7,81	47,8	27,93
2	180,7	8,29	50,6	28,10

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Br	% Br
3	118,6	12,89	4,60	65,5	55,19
4	71,3	11,31	6,21	39,5	55,37

Ergebnis: Durch vorsichtige Umsetzung von SbBr_3 und THF gelingt es, ein Addukt dieser beiden Verbindungen zu isolieren, das bei 12 Torr über CaCl_2 stabil ist. Die neue Verbindung ist unter diesen Bedingungen auch längere Zeit gewichtskonstant und zeigt einen scharfen Schmelzbereich von $71-73^\circ\text{C}$. Dem Komplex muß die Zusammensetzung 1 : 1 zukommen, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der dafür berechneten und der gefundenen Gehaltswerte zeigt:

$\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (MG = 433,61)

berechnet: Sb = 28,08 %; Br = 55,29 %

gefunden: Sb = 28,02 % Br = 55,28 %

Die Kristalle sind farblos, haben ein stark verwittertes Aussehen und sind an der Luft mäßig hygroskopisch.

Versuch 17

Zweck: Darstellung eines Antimontrijodid-diäthylätherats.

Durchführung: Vorversuche hatten gezeigt, daß schon vor längerer Zeit absolutierter Äther SbI_3 unter Bildung einer trüben, braunen Flüssigkeit teilweise "löst", wie in der Literatur^{16), 22)} angegeben. Verwendet man dagegen frisch absolutierten Äther, so ist SbI_3 darin nur äußerst schlecht unter Ausbildung einer klaren, gelben Lösung löslich. Die letztere Erscheinung wurde näher untersucht:

Ja. 0,5 g SbI_3 in 30 ml frisch über Natrium destilliertem Äther wurden 15 Min. mit dem Fön am Sieden gehalten. Die Lösung färbte sich gelb und blieb klar über dem ungelösten Bodensatz von SbI_3 . Von diesem wurde abdekantiert und aus dem Dekantat mittels Wasserstrahlvakuum der Äther abgezogen. Dabei fiel ein voluminöser, gelber Niederschlag aus, welcher auf eine Adduktbildung zwischen SbI_3 und Äther schließen läßt. Bei völliger Befreiung vom Lösungsmittel blieb jedoch nur ein geringer roter, öliges Rückstand übrig.

Ergebnis: Die aus frisch absolutiertem Äther und SbI_3 gebildete gelbe Lösung und der intermediär auftretende gelbe Niederschlag lassen auf eine Adduktbildung zwischen beiden Substanzen schließen. Wenn jedoch die Kühlung, die durch die Verdunstungskälte beim Absaugen des Lösungsmittels entsteht, wegfällt und die Substanz sich auf Zimmertemperatur erwärmt, tritt Zerfließen und Zersetzung unter Umfärbung nach rot ein.

Versuch 18

Zweck: Wiederholung von Versuch 17 bei tieferer Temperatur.

Durchführung: 2 g SbI_3 wurden eine Stunde mit 100 ml Äther am Rückfluß gekocht. Die Lösung trübte sich schwach gelblich, es

ging nur sehr wenig SbI_3 in Lösung. Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat in einer Falle bei -30°C (Methanol-Trockeneis-Bad) mittels Ölpumpenvakuums (1 Torr) während 1 1/2 Std. bis auf ca. 2 ml eingeeengt; dabei erniedrigte sich die Badtemperatur bis auf -55°C . Beim Einengen bildeten sich wieder feine gelbe Kristalle, die sich schon beim kurzzeitigen Herausnehmen der Falle aus dem Kühlbad nach karminrot verfärbten. Nach wenigen Sekunden zerflossen sie dann unter Ausbildung einer öligen, roten Flüssigkeit. Bei völliger Befreiung vom Lösungsmittel bildete sich an den Fallwänden ein äußerst geringer dunkler, festhaftender Niederschlag.

Ergebnis: Ein möglicherweise aus SbI_3 und Äther gebildetes Addukt (gelb) ist nur bei niedrigen Temperaturen und überschüssigem Äther beständig. Bei Zimmertemperatur und völliger Befreiung vom Lösungsmittel tritt Zersetzung ein. Wegen der geringen Ausbeute konnten keinerlei Analysen gemacht werden.

Versuch 19

Zweck: Darstellung eines Antimontrijodid-dioxanats.

Durchführung: In einem 50 ml-Schliffkolben, versehen mit CaCl_2 -Trockenrohr, wurden 2 g SbI_3 mit 30 ml Dioxan versetzt und im siedenden Wasserbad 10 Min. erhitzt. Der rote Bodensatz von SbI_3 löste sich fast vollständig auf, die Lösung färbte sich gelb. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten (vorgewärmte Glasfilternutsche mit Asbesteinlage) wurde auf ZT. erkalten gelassen. Dabei fielen Kristalle aus, die sich vom roten SbI_3 durch ihre leuchtend gelbe Farbe unterschieden. Diese Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) getrocknet. Nach 3 bis 5 Min. verfärbten sich die reingelben Kristalle dabei jedoch über orange nach rot. Beim erneuten Auflösen in Dioxan nahm die Lösung aber wieder die gelbe Farbe an. Eine Schmelzpunktsbestimmung mit gelben Kristallen ergab Schmelzgrenzen von $130-133^\circ\text{C}$, die roten daraus im Vakuum gebildeten Kristalle schmolzen zwischen $165-170^\circ\text{C}$ und lieferten bei der Sb-Bestimmung folgende Werte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	78,6	3,10	19,0	24,14
2	88,7	3,47	21,3	23,98
3	137,7	5,35	33,1	23,93

Ergebnis: Die aus rotem SbI_3 und farblosem Dioxan gebildeten gelben Kristalle wie auch deren niedrige Schmelzgrenzen ($130 - 133^\circ\text{C}$) lassen eine Adduktbildung zwischen beiden Reaktionspartnern annehmen. Dieses Addukt gibt jedoch bei 12 Torr über CaCl_2 das gebundene Dioxan sehr schnell wieder ab und geht in reines SbI_3 über, wie aus den Analysenwerten hervorgeht:

SbI_3 (MG = 502,52); Fp. 170°C

berechnet: Sb = 24,23 %

gefunden: Sb = 24,02 %; Fp. $165-170^\circ\text{C}$

Versuch 20

Zweck: Wiederholung von Versuch 19 unter Stabilhaltung der gelben Kristalle.

Durchführung: Die gelben Kristalle wurden analog Versuch 19 hergestellt, diesmal aber im Exsikkator über CaCl_2 unter Atmosphärendruck aufbewahrt. Dabei behielten sie ihre gelbe Farbe, und nach 4 Std. war Gewichtskonstanz eingetreten. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab ab 120°C ein allmähliches Umfärben nach orange; bei 134°C war die Substanz klar rot geschmolzen. Beim Stehen an der Luft trat innerhalb weniger Minuten ebenfalls Orange- bis Rotfärbung ein.

Eine Sb- und I-Gehaltsbestimmung der gelben Kristalle lieferte folgende Werte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	97,0	3,00	18,4	18,95
2	203,2	6,40	39,2	19,29
3	172,9	5,45	33,4	19,31

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg I	% I
4	132,5	14,22	7,91	80,1	60,44
5	89,8	12,06	7,75	54,7	60,90

Ergebnis: Die Analysen der aus SbI_3 und Dioxan gebildeten gelben Kristalle bestätigen die Annahme einer neuen Verbindung zwischen beiden Reaktionspartnern. Dem Addukt mit Schmelzgrenzen zwischen $131\text{--}134^\circ\text{C}$ kommt die Zusammensetzung

$2 \text{SbI}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (MG = 1269,34) zu:

berechnet: Sb = 19,20 %; I = 60,00 %

gefunden: Sb = 19,18 %; I = 60,67 %

Die neue Verbindung ist über CaCl_2 unter Atmosphärendruck im geschlossenen Gefäß stabil, an der Luft zersetzt sie sich wieder in die Komponenten.

Versuch 21

Zweck: Darstellung eines SbI_3 -tetrahydrofuranats.

Durchführung: In einem 25 ml-Kölbchen wurden zu 2 g SbI_3 4 ml THF gegeben und kräftig geschüttelt. Unter schwacher Wärmeentwicklung entstand eine braune, feinkörnige Aufschlämmung, aus welcher sich nach einigem Stehen ein rötlicher, feiner Bodensatz absetzte. Dieser wurde in der Kälte abfiltriert, wobei aber trotz feinsten Filtergröße kein klares Filtrat zu erzielen war. Es bildeten sich vielmehr sofort zwei Flüssigkeitsschichten aus: ein öliges, roter Brei, der von einer gelben, klaren Lösung überlagert war. Bei höheren Temperaturen waren die beobachteten Zersetzungserscheinungen noch ausgeprägter und weitergehend.

Ergebnis: SbI_3 und THF reagieren selbst bei ZT. miteinander unter Zersetzung, wobei sich die Mischung sofort stark dunkel färbt. Ein kristallines Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Es entstand lediglich immer ein sehr feiner, fast öliges Niederschlag, von dem, wegen der geringen Ausbeute, keine Analysen gemacht werden konnten.

Versuch 22

Zweck: Darstellung eines Antimonpentachlorid-tetrahydrofuranats.

Durchführung: In einem Reagenzglasversuch war festgestellt worden, daß SbCl_5 und THF heftig exotherm miteinander reagieren, wobei Zersetzung unter Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches auftritt.

Deshalb wurden im Hauptversuch 5 ml THF auf die Temperatur der

flüssigen Luft abgekühlt und auf das erstarrte Lösungsmittel äußerst vorsichtig mittels Tropftrichter das SbCl_5 aufgetropft. Vor jeder weiteren Zugabe von SbCl_5 wurde dabei das durch die Reaktionswärme oberflächlich geschmolzene THF wieder eingefroren. Trotz äußerster Vorsicht trat jedoch wieder Zersetzung ein, und beim Erwärmen auf ZT. entstand ein schwarzer Kristallbrei. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, mit wenig THF ausgewaschen, vom Lösungsmittel abgepreßt und in einen Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) überführt. Nach 8 Std. stellte sich Gewichtskonstanz ein. Die dunkelgefärbten Kristalle schmolzen bei $175-180^\circ\text{C}$ (zugeschm. Röhrchen) und ergaben nach WURZSCHMITT-Aufschluß folgende Analysenwerte:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg. Sb	% Sb
1	75,2	3,99	25,2	32,26
2	100,4	5,36	32,6	32,49
Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	mg Cl	% Cl
3	88,5	11,68	41,4	46,81
4	53,7	7,15	25,4	47,23

Mittelwerte: Sb = 32,33 %; Cl = 47,02 %; Sb : Cl = 1 : 4,99

Ergebnis: Nur bei sehr starker Abkühlung der Reaktionspartner läßt sich die zersetzende Wirkung von SbCl_5 auf THF vermeiden. Arbeitet man bei der Temperatur der flüssigen Luft, können aus dem Reaktionsgemisch dunkelgefärbte Kristalle vom Fp. $175-180^\circ\text{C}$ (zugeschm. Röhrchen) isoliert werden, deren Analysenwerte ein Sb : Cl-Verhältnis wie 1 : 4,99 ergeben und ein 1 : 1-Addukt zwischen SbCl_5 und THF wahrscheinlich machen.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (MG = 371,15)

berechnet: Sb = 32,80 % ; Cl = 47,77 %

gefunden: Sb = 32,33 % ; Cl = 47,02 %

Versuch 23

Zweck: Darstellung des Antimonpentabromid-diäthylätherats $\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nach M.A.RAYNAUD⁵⁾.

Durchführung: 1,2 g fein verriebenes Antimon wurden in einen Kolben mit flachem Boden gebracht und mit 50 ml abs. Äther überschichtet. Dann wurde langsam eine Mischung von 2 ml elementarem Brom und 10 ml trockenem Äther zugetropft und sofort ein Rückflußkühler mit Trockenrohr aufgesetzt. Der Äther wurde drei Stunden am Sieden gehalten.

Bei Zugabe des Broms bildete sich mit dem Antimon ein dunkles Reaktionsprodukt, das sich im Lauf des Rückflußkochens schön absetzte. Nach 3 Std. ließ man auf ZT. abkühlen und dekantierte das überstehenden, orange gefärbten Äther ab. Nach zweimaligem Auswaschen mit trockenem Äther unter Dekantieren wurde das dunkelrot-braune Produkt auf einer Tonplatte gesammelt und einige Stunden im Exsikkator über CaCl_2 bei Atmosphärendruck getrocknet. Danach war das gebildete Produkt trocken und fast pulvrig, aber sehr empfindlich gegenüber feuchter Luft, an der es rasch zerfloß.

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	99,0	2,60	15,9	16,09
2	191,8	5,01	30,6	15,97
3	124,1	3,39	20,8	16,78

Br-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Br	% Br
4	247,8	23,00	4,15	150,4	60,70
5	487,8	38,70	1,65	297,1	60,91

Ergebnis: Die nach der Vorschrift von RAYNAUD dargestellte Verbindung, die eine dunkelrote, sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz bildet, hat einen durchschnittlichen Sb-Gehalt von 16,28 % und einen Br-Gehalt von 60,81 %. Das entspricht einem Verhältnis von

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,71 .$$

Es kann sich daher nicht um das von RAYNAUD angegebene $\text{SbBr}_5 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ handeln ("graue, ziemlich beständige Kristalle; Sb = 20,45 %; Br = 67,10 %; Sb : Br = 1 : 4,9").

Versuch 24

Zweck: Darstellung eines Antimonpentabromid-diäthylätherats bei stöchiometrischem Ansatz von Antimon und Brom.

Durchführung: Die Umsetzung erfolgte wie in Versuch 23 beschrieben, wobei 790 mg Sb (6,5 mMol), suspendiert in 20 ml Äther, und 4,2 g Brom (52 mVal), gelöst in 10 ml Äther, zum Einsatz kamen. Das erhaltene Produkt unterschied sich äußerlich nicht von dem zuvor erhaltenen: dunkelrote, sehr feine und äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz vom Fp. 92-94°C (zugeschm. Röhrchen).

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,007)	mg Sb	% Sb
1	180,6	6,03	35,8	19,82
2	217,9	6,93	42,5	19,51

Br-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-AgNO ₃ (f=1,000)	mg Br	% Br
3	91,6	6,99	55,8	60,98
4	117,8	9,03	72,1	61,26

Ergebnis: Die durch Umsetzung von Antimon und Brom in stöchiometrischem Verhältnis dargestellte Substanz enthält durchschnittlich 19,67 % Sb und 61,12 % Br; das entspricht einem Verhältnis von

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 4,8 .$$

Dieses Molverhältnis ähnelt dem von RAYNAUD gefundenen (vergl. Vers. 23), doch kann es sich wiederum nicht um die gleiche Verbindung handeln, da sowohl die Einzelwerte als auch der Schmelzpunkt erheblich von RAYNAUDs Angaben abweichen.

Versuch 25

Zweck: Darstellung eines Antimonpentabromid-diäthylätherats aus Antimontribromid, Brom und Äther.

Durchführung: 3,6 g SbBr₃ (10 mMol) wurden in 30 ml abs. Äther klar gelöst. Dazu wurde unter Eiskühlung langsam eine Lösung von

1,6 g Brom (20 mVal) in 10 ml abs. Äther (hergestellt ebenfalls unter Eiskühlung) getropft. Es bildete sich sofort ein dunkelroter, voluminöser Niederschlag. Nachdem noch ca. 1/2 Std. gerührt worden war, wurde das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt mehrmals mit wenig frischem Äther unter jeweiligem Dekantieren nachgewaschen. Nach zweistündigem Trocknen auf einer Tonplatte im Exsikkator über CaCl_2 bei Atmosphärendruck resultierte eine trockene, rotbraune, feinkörnige Masse, die im zugeschm. Röhrchen bei $93-97^\circ\text{C}$ schmolz.

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	107,4	3,34	20,4	18,92
2	123,6	3,89	23,6	19,15

Br-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	mg Br	% Br
3	82,7	6,45	51,5	62,35
4	51,4	4,02	32,2	62,57

Mittelwerte: Sb = 19,04 %; Br = 62,46 %; Sb : Br = 1 : 4,98

Ergebnis: Die unter schonenden Bedingungen durchführbare Umsetzung zwischen SbBr_3 , Brom und Äther, sowie vor allem das Molverhältnis Sb : Br = 1 : 4,98 machen es wahrscheinlich, daß es sich bei der aus der vorstehend beschriebenen Reaktion isolierten dunkelroten Substanz vom Fp. $93-97^\circ\text{C}$ (zugeschm. Röhrchen) um ein definiertes Derivat des Antimonpentabromids handelt:

2 $\text{SbBr}_5 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (MG = 1265,04)

berechnet: Sb = 19,25 %; Br = 63,17 %; Sb : Br = 1 : 5

gefunden: Sb = 19,04 %; Br = 62,46 %; Sb : Br = 1 : 4,98

Versuch 26

Zweck: Darstellung eines Antimonpentabromid-dioxanats aus Antimontribromid, Brom und Dioxan.

Durchführung: Es muß darauf geachtet werden, daß bei der Zugabemenge von SbBr_3 und Dioxan kein SbBr_3 -dioxanat analog Vers. 15

ausfällt. Deshalb wurde in einem Reagenzglasvorversuch ermittelt, daß 200 mg SbBr_3 in 6 ml Dioxan klar in Lösung bleiben. - In einem 50 ml-Schliffkolben wurden 1000 mg SbBr_3 mit 30 ml Dioxan versetzt und im siedenden Wasserbad klar gelöst. Nach Abkühlen auf ZT. wurden langsam 2 ml Brom zugetropft. Anfänglich entstand eine klare braune Lösung, am Ende der Zugabe setzte sich ein feinkristalliner, roter Niederschlag ab. Dieser wurde durch mehrfaches Versetzen mit wenig frischem Dioxan unter Abdekantieren ausgewaschen, auf Filtrierpapier vorgetrocknet und dann rasch in einen Vakuum-Exsikkator (12 Torr, CaCl_2) überführt. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz zeigten die rotbraunen Kristalle einen Schmelzbereich von $131-133^\circ\text{C}$ (zuge-schmolzenes Röhrchen) und wurden auf ihren Sb- und Br-Gehalt untersucht:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,006)	mg Sb	% Sb
1	64,9	1,80	11,0	16,98
2	117,7	3,05	18,9	16,72
3	109,5	3,00	18,4	16,78

Br-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,005)	ml 0,1n-KSCN (f=1,027)	mg Br	% Br
4	97,7	36,18	28,94	57,9	59,22
5	69,6	40,20	35,04	41,2	59,29

Ergebnis: Bei der Oxydation von SbBr_3 mit Brom in Dioxan bildet sich eine kristalline, rotbraune, etwas feuchtigkeitsempfindliche Substanz. Ihre Analyse ergab im Mittel 16,83 % Sb und 59,26 % Br, das entspricht einem Verhältnis von

$$\text{Sb} : \text{Br} = 1 : 5,39 .$$

Das über 1 : 5 hinausgehende Molverhältnis wird verständlich, wenn man annimmt, daß bei der Umsetzung durch die Einwirkung des Broms auf das Dioxan HBr gebildet worden sein könnte, das dann komplex gebunden wäre (vergl. Versuch 2).

Versuch 27

Zweck: Wiederholung von Versuch 26 unter schonenderen Bedingungen (stöchiometrischer Ansatz).

Durchführung: Wie im vorstehenden Versuch wurden 1000 mg SbBr_3 (2,77 mmol) in 30 ml Dioxan klar gelöst, darauf jedoch unter ständigem Rühren in einem Eisbad so weit abgekühlt, bis gerade die erste Kristallisation einsetzte. Unter weiterer mäßiger Kühlung wurden nun sehr langsam und in kleinen Tropfen 440 mg Brom (5.5 mVal) zugetropft, wobei sich allmählich sehr schön ausgebildete, dunkelrot-braun gefärbte, gefiederte Kristalle abschieden. Diese wurden wie oben isoliert und getrocknet, schmolzen bei $134\text{--}136^\circ\text{C}$ (zugeschm. Röhrchen) und gaben folgende Analysenwerte:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	63,2	1,90	11,6	18,32
2	87,8	2,68	16,3	18,55

Br-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n- AgNO_3 (f=1,000)	mg Br	% Br
3	50,7	3,91	31,2	61,53
4	52,4	4,00	32,0	61,11

Mittelwerte: Sb = 18,44 %; Br = 61,32 %; Sb : Br = 1 : 5,06

Ergebnis: Bei möglichst tiefer Temperatur und bei stöchiometrischem Ansatz von SbBr_3 und Brom läßt sich aus Dioxan ein ausgezeichnet kristallisiertes, bei $134\text{--}136^\circ\text{C}$ schmelzendes Produkt mit dem Molverhältnis Sb : Br = 1 : 5,06 isolieren, dessen Analysenwerte das Vorliegen eines Dioxanadduktes des Antimonpentabromids folgender Zusammensetzung wahrscheinlich machen:



berechnet: Sb = 18,63 %; Br = 61,15 %

gefunden: Sb = 18,44 %; Br = 61,32 %

Versuch 28

Zweck: Darstellung eines Antimonpentabromid-tetrahydrofuranats aus Antimontribromid und Brom in Tetrahydrofuran.

Durchführung: Ca. 2 g feinverriebenes SbBr_3 wurden mit 30 ml THF versetzt und in der Siedehitze klar gelöst. Nach dem Abkühlen wurden zu dieser Lösung etwa 2 ml Brom zugetropft und die Mischung noch eine halbe Stunde weitergerührt. Die Lösung färbte sich rasch dunkel, gegen Ende der Bromzugabe fiel ein öliger, roter Niederschlag aus. Von diesem wurde abfiltriert, jedoch kein homogenes Filtrat erhalten, denn nach kurzer Zeit bildeten sich in diesem zwei Flüssigkeitsschichten aus: ein öliger, roter Brei, der von einer dunkelgefärbten, dünnflüssigen Schicht überlagert war.

Da auf diesem Wege auch bei wiederholten und variierten Ansätzen kein kristallines Produkt zu erhalten war und es sich bei den öligen Flüssigkeiten anscheinend um Zersetzungsprodukte der Ausgangssubstanzen handelte, wurde diese Umsetzung nicht näher untersucht.

Ergebnis: Bei der Oxydation von SbBr_3 mit Brom in THF bildete sich stets ein roter, öliger Brei, aus dem kein kristallines Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. Die öligen Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Versuch 29

Zweck: Darstellung eines Phenylantimon(III)-dichlorid-dioxanats.

Durchführung: Vorversuche hatten gezeigt, daß nur aus sehr konzentrierten Lösungen von PhSbCl_2 in Dioxan Kristallisationen zu erhalten sind. Ferner erwies es sich als wichtig, die erhaltene Substanz nicht im Vakuum zu trocknen, da unter vermindertem Druck eine laufende Gewichtsabnahme (Zersetzung) zu beobachten war. -

1,3 g PhSbCl_2 (Fp. 62°C) wurden in 1,5 ml Dioxan in der Wärme klar gelöst. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank hatte sich eine beachtliche Kristallmenge abgeschieden, die auch nach mehreren Stunden bei ZT. nicht wieder in Lösung ging. Die farblosen Kristalle wurden daher abgesaugt, mit sehr wenig frischem Dioxan nachgewaschen und im Exsikkator über CaCl_2 bei Atmosphärendruck

bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Fp. (zugeschm. Röhrchen): 83-87°C. Ausbeute: 1,07 g = 62 % der Theorie, berechnet auf das 1 : 1-Addukt (s.u.) und bezogen auf das eingesetzte PhSbCl_2 . Die Analyse der erhaltenen Verbindung wurde nach Hydrolyse alkalimetrisch auf Cl und nach WURZSCHMITT-Aufschluß jodometrisch auf Sb durchgeführt:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	94,2	5,27	32,1	34,06

Cl-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-NaOH (f=0,907)	mg Cl	% Cl
2	71,2	4,46	15,8	20,15
3	55,2	3,44	12,2	20,04
4	72,5	4,49	15,9	19,92

Ergebnis: Auch aus PhSbCl_2 und Dioxan bildet sich ein Addukt, das allerdings nur noch bei Atmospharendruck über CaCl_2 stabil ist. Druckverminderung bzw. Temperaturerhöhung haben Zersetzung in die Komponenten zur Folge. Die weißen, kaum feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle schmelzen bei 83-87°C und haben die Zusammensetzung:



berechnet: Sb = 34,02 %; Cl = 19,82 %

gefunden: Sb = 34,06 %; Cl = 20,04 %

Versuch 30

Zweck: Darstellung eines Diphenylantimon(III)-chlorid-dioxanats.

Durchführung: Ph_2SbCl (Fp. 68°C) wurde in hoher Konzentration in Dioxan in der Hitze gelöst und 2 Tage im Kühlschrank der Kristallisation überlassen. Der entstandene Kristallbrei wurde dann einige Tage unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei ZT. gehalten, wonach schließlich eine feste Kristallmasse resultierte. Diese wurde mit wenig Dioxan angeteigt, gut verrührt, abgesaugt und mit sehr wenig frischem Dioxan nachgewaschen. Die schwach gelblichen Kristalle wurden im Exsikkator über CaCl_2 bei

Atmosphärendruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Fp. 44-47°C (zugeschm. Röhrchen).

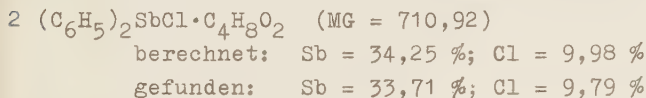
Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	82,4	4,51	27,4	33,32
2	76,3	4,28	26,0	34,09

Cl-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-NaOH (f=0,907)	mg Cl	% Cl
3	111,3	3,29	10,6	9,51
4	89,5	2,80	9,0	10,06

Ergebnis: Die nach längerem Stehen aus einer konzentrierten Lösung von Ph_2SbCl in Dioxan gebildeten Kristalle stellen das Dioxanat dieser Verbindung dar. Die farblose, schwach gelbliche Substanz schmilzt bei 44-47°C, ist hygroskopisch und entspricht gemäß den Analysenwerten der Zusammensetzung:



Versuch 31

Zweck: Darstellung eines Triphenylantimon-dioxanats.

Durchführung: Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, daß zur Darstellung der gesuchten Verbindung in sehr hohen Konzentrationen an Ph_3Sb gearbeitet werden muß, da nach zu großer Verdünnung das Einengen auf die optimale Konzentration Schwierigkeiten bereitet und meist alles Dioxan wieder abgezogen wird, worauf natürlich nur Kristalle des eingesetzten Produktes erhalten werden. Daher wurde stöchiometrisch im Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet: 1750 mg Ph_3Sb (4,95 mmol) vom Fp. 48-50°C wurden mit 435 mg Dioxan (4,95 mmol) versetzt und durch Erwärmen mit dem Fön in Lösung gebracht. Die entstandene schwache Trübung wurde durch Filtration beseitigt, das Filtrat unter Feuchtigkeitsausschluß über Nacht in der Kühltruhe und dann 2 Tage bei ZT. belassen. Die

aufgewachsenen farblosen Kristalle wurden gesammelt, mit wenig Dioxan gewaschen und im Exsikkator über CaCl_2 bei Atmosphärendruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Fp. (zugeschm. Röhrchen): $42-44^\circ\text{C}$.

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	65,8	3,33	20,3	30,81
2	70,9	3,68	21,8	30,73

C/H-Bestimmung:

Probe	Einw. mg	mg CO_2	% C	mg H_2O	% H
3	3,027	6,663	59,93	1,175	4,34

Ergebnis: Auch Triphenylantimon vermag ein Dioxanat zu bilden, das farblose, leicht zersetzliche Kristalle vom Fp. $42-44^\circ\text{C}$ darstellt, und dem die Zusammensetzung 2 : 1 zukommt:



Berechnet: Sb = 30,66 %; C = 60,49 %; H = 4,82 %

Gefunden: Sb = 30,77 %; C = 59,93 %; H = 4,34 %

II. Versuche zum Schwefelabbau
durch Triphenylantimon

Allgemeines

Das in den folgenden Versuchen eingesetzte Triphenylantimon war durch Grignardierung von Antimontrichlorid in guter Ausbeute dargestellt worden¹⁾. Es schmolz bei $48-50^\circ\text{C}$ und war analysenrein.

Der benötigte S_8 -Schwefel gelangte als Präparat der Firma E.MERCK AG., Darmstadt. ("purissimum") zum Einsatz, das zusätzlich noch einmal aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert worden war. Fp. $112-113^\circ\text{C}$.

Die Darstellung des verwendeten S_8 -Schwefels wird in Versuch 35

beschrieben.

Die eingesetzten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und nach dem Trocknen jeweils destilliert worden.

Die qualitativen Analysen der erhaltenen Produkte wurden fast durchweg durch den Aufschluß mit metallischem Natrium durchgeführt; der quantitativen Bestimmung von Antimon und Schwefel, erstere jodometrisch durch Erfassung des in die dreiwertige Stufe überführten Elements (vergl. S. 55), letztere gravimetrisch als Sulfat, ging in den meisten Fällen ein Aufschluß nach WURZ-SCHMITT⁵⁷⁾ voraus. Ferner wurde zur Identifizierung unbekannter Substanzen von Mischschmelzpunkten und Infrarotspektren Gebrauch gemacht.

Versuch 32

Zweck: Umsetzung von Ph_3Sb mit S_8 in Benzol bei ZT. und unter RF.

Durchführung:

a) 64 mg S_8 (2/8 mmol) wurden zusammen mit 706 mg Ph_3Sb (2 mmol) bei ZT. in 40 ml reinem Benzol gelöst bzw. suspendiert. Diese Mischung wurde für 10 Std. bei ZT. kräftig mechanisch gerührt, nach welcher Zeit immer noch etwa die gleiche Schwefelmenge ungelöst vorlag. Die Elementaranalyse des Ungelösten zeigte ferner, daß sich kein unlösliches antimonhaltiges Produkt gebildet hatte.

Auch ein Aufarbeiten der überstehenden Lösung brachte keinerlei Hinweise auf eine stattgehabte Umsetzung.

b) Der gleiche Ansatz wie unter a) wurde sodann für ca. 8 Std. unter RF. erhitzt. Während dieser Zeit bildete sich eine homogene, schwach gelbliche Lösung, aus der jedoch beim Abkühlen fast der gesamte Schwefel (60 mg) in schönen langen Nadeln wieder auskristallisierte (Elementaranalyse: antimonfrei!). Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen das Ph_3Sb zurück (690 mg; durch Spuren Schwefel verunreinigt), das nahezu schmelzpunktrein anfiel: Fp. 47-50°C.

Ergebnis: Triphenylantimon setzt sich mit S_8 in reinem Benzol weder bei ZT. noch unter Rückfluß um. Die Ausgangsprodukte werden unverändert zurückgewonnen.

Versuch 33

Zweck: Umsetzung von Ph_3Sb mit S_8 in Methanol in Gegenwart von Alkali.

Durchführung: 80 mg S_8 (2,5/8 mmol) wurden in 50 ml abs. Methanol durch schwaches Erwärmen mit 2 KOH-Plättchen möglichst weitgehend in die sich dabei bildende "gelbe Lösung" umgewandelt. Nach Stehen über Nacht wurden 890 mg Ph_3Sb (2,5 mmol) bei ZT. zugegeben und durch kräftiges Schütteln gelöst.

Nach einem Tag Stehen hatte sich bereits eine deutliche Menge sehr feiner, weißer Niederschlag abgeschieden, der ständig zunahm. Nach weiteren 2 Tagen war die Lösung nahezu entfärbt. Daher wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig abs. Methanol nachgewaschen und getrocknet: 320 mg. Seine Identifizierung (keinen Kohlenstoff enthaltend; sehr gut wasserlöslich:

- + HCl: allmähliche weiße Trübung;
- + AgNO_3 : Fällung, erst weiß, dann gelb, braun, schwarz;
- + Jod: sofortige Entfärbung)

ergab jedoch, daß es sich um $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ handelte.

Das Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte neben wenig Schwefel nur reines Ph_3Sb zurück.

Ergebnis: Auch in Methanol in Gegenwart von Alkali findet bei ZT. keine Triphenylantimonsulfidbildung statt. Dagegen ließ sich, entstanden durch OH^- -Abbau des eingesetzten Schwefels und durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs, entsprechend der eingesetzten KOH-Menge eine beträchtliche Menge Kaliumthiosulfat isolieren.

Versuch 34

Zweck: Wiederholung von Versuch 33 in der Siedehitze mit nur Spuren von Alkali.

Durchführung: 64 mg S_8 (2/8 mmol) wurden durch Erwärmen in 40 ml abs. Methylalkohol gelöst und mit sehr wenig festem KOH versetzt. Zu der noch warmen Mischung wurde anschließend eine Lösung von 706 mg Ph_3Sb (2 mmol) in 30 ml abs. Methylalkohol gegeben und alles zusammen für insgesamt 20 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten lange gelbe Nadeln aus, die sich jedoch nur als reiner Schwefel erwiesen. In der Mutterlauge befand sich kein gebundener Schwefel; das zurückerhaltene Ph_3Sb

war schmelzpunktsrein.

Ergebnis: Auch unter Rückfluß ist zwischen Ph_3Sb und S_8 in Methanol in Gegenwart von Alkali keine Bildung von Ph_3SbS festzustellen.

Versuch 35

Zweck: Darstellung von S_6 nach A.H.W.ATEN⁴⁸⁾.

Durchführung: Unter einem gut ziehenden Abzug wurden 300 ml konz. HCl unter Rühren in einem Kältebad auf 0°C abgekühlt und rasch, aber tropfenweise mit 150 ml einer eiskalten, gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (209 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) versetzt. Das abgeschiedene NaCl wurde abfiltriert und das zunächst farblose, bald trüb und gelb werdende Filtrat mit insgesamt 120 ml Toluol in mehreren Anteilen kräftig ausgeschüttelt. Die gesammelten toluolischen Extrakte wurden durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und schieden beim Stehen bald eidottergelbe Kristalle ab, deren Ausbeute durch Einstellen in ein Eisbad vervollständigt wurde. Nach dem Abfiltrieren, Nachwaschen mit eiskaltem Toluol und Trocknen an der Luft ergaben sich 0,7 g schön ausgebildeter S_6 -Kristalle.

Die wieder eisgekühlte toluolische Mutterlauge wurde durch Ausschütteln mit insgesamt etwa 300 ml eiskalter 0,1n-KOH von darin gelöstem SO_2 vollständig befreit, neutral gewaschen und durch ein trockenes Filter filtriert. Es resultierten etwa 100 ml einer gelb-grünlichen, klaren Lösung.

Ergebnis: Die Darstellung von S_6 nach ATEN liefert bei dem angegebenen Ansatz etwa 0,7 g eidottergelber S_6 -Kristalle, sowie ca. 100 ml SO_2 -freier, klarer, gelb-grünlicher toluolischer Mutterlauge, die ebenfalls noch S_6 enthält.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von Ph_3Sb mit der toluolischen Mutterlauge aus Versuch 35 (Vorversuch zur Umsetzung von Ph_3Sb mit S_6).

Durchführung: In einem Reagenzglas wurde Ph_3Sb in Toluol gelöst und mit einigen Millilitern der von SO_2 befreiten toluolischen S_6 -Mutterlauge aus Versuch 35 versetzt. Dabei trat jedoch weder bei ZT. noch beim Rückflußkochen eine sichtbare Entfärbung der

gelben Lösung ein.

Eine Parallelprobe allerdings, die über das Wochenende gestanden hatte, war nahezu völlig entfärbt und lieferte beim Einengen mehrere Kristallfraktionen, die sich schon äußerlich deutlich voneinander unterschieden: zunächst einen feinen Kristallbrei (a), dann lange, farblose Nadeln (b) und schließlich, beim Einengen bis zur Trockne, farblose Blättchen (c). Die Substanz (a) erwies sich nach Schmelzpunkt ($110-112^{\circ}\text{C}$), Brenncarkeit (blaue Flamme, SO_2 -Entwicklung) und Elementaranalyse (nur S nachweisbar) als durch Umlagerung aus dem eingesetzten S_8 gebildeter S_8 -Schwefel. Die Blättchen (c) enthielten nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol nur noch Antimon und schmolzen dann bei $48-49^{\circ}\text{C}$: Triphenylantimon.

Die Nadeln (b) dagegen ergaben bei der Elementaranalyse sowohl eine positive Sb- als auch eine S-Reaktion, ließen sich bereitwillig aus heißem Äthanol umkristallisieren (farblose Nadeln) und schmolzen dann bei $118-120^{\circ}\text{C}$. Leider erlaubte jedoch die geringe isolierte Menge keine weitere Identifizierung.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Ph_3Sb mit einer S_8 -haltigen toluolischen Lösung erhält man nach längerem Stehen bei ZT. neben größeren Mengen S_8 und dem rückgewinnbaren Triphenylstibin auch farblose, bei $118-120^{\circ}\text{C}$ schmelzende Kristalle, die nach den vorliegenden Ergebnissen Triphenylstibinsulfid sein könnten.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von S_8 mit Triphenylantimon in verschiedenen Lösungsmitteln.

Durchführung: Es wurden jeweils 65 mg S_8 aus Versuch 35 (2/6 mMol) und 710 mg Ph_3Sb (2 mMol) eingewogen und a) mit 20 ml abs. Methanol, b) mit 20 ml Chloroform, c) mit 16 ml Benzol + 4 ml abs. Äthanol versetzt und jeweils für 1 1/2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach war nur in c) eine vollständige Lösung erreicht worden.

Nach weiteren 3 Tagen Stehen waren jedoch alle Lösungen nur noch schwach hellgelblich gefärbt. Nach Einengen bzw. vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels waren aus a) und b) in der Hauptsache nur S_8 und Ph_3Sb isolierbar (bei b) in sehr geringem Maße auch farblose Nadeln vom Fp. $117-119^{\circ}\text{C}$), aus c) jedoch erhielt

man beim Einengen nach der ersten, stets auftretenden S_8 -Fraktion herrliche farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus abs. Äthanol bei $119-120^\circ\text{C}$ schmolzen und bei der Elementaranalyse sowohl Sb als auch S enthielten. Den letzten Beweis für ihre Identität mit Ph_3SbS lieferte schließlich der scharfe Mischschmelzpunkt ($118-120^\circ\text{C}$) mit auf anderem Wege dargestellten Triphenylantimonsulfid (siehe Versuch 54).

Ergebnis: Während in Methanol und Chloroform kein eindeutiger Nachweis dafür zu führen ist, wird S_8 in Benzol/Äthanol von Triphenylantimon unter Bildung von Triphenylantimonsulfid (Schmelz- und Mischschmelzpunkt $118-120^\circ\text{C}$) abgebaut. In jedem Falle entstehen aber gleichzeitig große Mengen S_8 .

Versuch 38

Zweck: Wiederholung von Versuch 37c in größerem Ansatz zur Isolierung wäg- und analysierbarer Ph_3SbS -Mengen.

Durchführung: In einem 250 ml-Schliffkolben wurden 320 mg S_8 aus Versuch 35 (10/6 mmol) und 3,53 g Ph_3Sb (10 mmol) in einer Mischung aus 80 ml trockenem Benzol und 20 ml abs. Äthanol durch kurzes Erhitzen in Lösung gebracht und dann bei ZT. drei Tage lang sich selbst überlassen. Danach wurde die Mischung am Wasserstrahlvakuum auf etwa die Hälfte eingeeengt, vom ausgeschiedenen S_8 -Schwefel (200 mg) abfiltriert und erneut vorsichtig am Vakuum bis auf etwa 10 ml eingeeengt. Die nun gebildeten, farblosen Kristallnadelchen wurden abgesaugt, mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und aus heißem abs. Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 240 mg langer, farbloser Nadeln vom Fp. $119-120^\circ\text{C}$ (Mischschmelzpunkt mit Ph_3SbS aus Versuch 54: $119-120^\circ\text{C}$).

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,013)	mg Sb	% Sb
1	37,6	1,93	11,9	31,75

S-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	mg BaSO_4	mg S	% S
2	98,5	55,5	7,6	7,75
3	87,9	53,1	7,3	8,29

Ergebnis: Die quantitative Analyse bestätigt die Bildung von Ph_3SbS aus Ph_3Sb und S_6 in Benzol/Äthanol:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbS}$ (MG = 385,12)

berechnet: Sb = 31,62 %; S = 8,33 %

gefunden: Sb = 31,75 %; S = 8,02 % .

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist allerdings sehr gering; der restliche eingesetzte S_6 -Schwefel wird fast quantitativ als S_8 wiedergefunden.

Versuch 39

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Triphenylantimon gegenüber S_8 beim trockenen Erhitzen einer Mischung beider Substanzen.

Durchführung: In einem Vorversuch war festgestellt worden, daß Ph_3Sb und S_8 beim gemeinsamen Erhitzen ohne Lösungsmittel miteinander reagieren, wobei aus der ursprünglich geruchlosen Mischung schließlich ein deutlicher Diphenylsulfid-Geruch wahrnehmbar wurde. Der thermische Verlauf dieser Umsetzung sollte daher näher untersucht werden.

In zwei Reagenzgläsern wurden einmal eine Mischung aus Ph_3Sb und S_8 (a), zum zweiten reiner S_8 (b) gemeinsam in einem Temperaturbad allmählich aufgeheizt (etwa $0,5^\circ\text{C}/\text{Min.}$), wobei sich folgende Beobachtungen machen ließen:

- $40-50^\circ\text{C}$: starkes Zusammenlaufen bei (a); (Fp. des Ph_3Sb : $48-50^\circ\text{C}$)
- $> 90^\circ\text{C}$: zunehmend homogene, aber noch trübe Schmelze bei (a); (b) noch unverändert
- $110-115^\circ\text{C}$: in beiden Proben Ausbildung einer völlig klaren Schmelze (Fp. S_8 : $112-113^\circ\text{C}$)
- 150°C : keine Änderung; beide Proben noch völlig identisch
- $160-170^\circ\text{C}$: die Mischung (a) wird allmählich etwa dunkler als die reine Probe (b), obwohl beide, gemäß dem Schmelzverhalten des S_8 , ständig eine Farbvertiefung über bernsteinfarben - hellrot - braun erleiden
- $> 190^\circ\text{C}$: (a) wird vom Boden des Glases her (Heizquelle) dunkelbraun bis schwarz
- 200°C : (a) insgesamt dunkelbraun, leichtflüssig, trüb; (b) wesentlich heller, klar, zähflüssig

220°C: aus der Mischung (a), die schwarzbraun, aber noch leichtflüssig ist, sind aufsteigende Blasen und ein deutlicher Geruch nach Organosulfiden wahrnehmbar.

250°C: (a) ist noch schwärzer und etwas dickflüssiger geworden; (b) blieb nahezu unverändert.

Nach dem Abkühlen ließ sich aus (a) ein ätherunlöslicher, schwarzer, fein-kristalliner Festkörper isolieren, der dreiwertiges Antimon und sulfidischen Schwefel enthielt.

Ergebnis: Beim trockenen Erhitzen einer Mischung aus Ph_3Sb und S_8 reagieren beide Komponenten oberhalb 190°C deutlich miteinander. Die Reaktion scheint im Endeffekt zu Sb_2S_3 und organischen Sulfiden zu führen.

Versuch 40

Zweck: Untersuchung der thermischen Umsetzung zwischen Ph_3Sb und S_8 bei Schwefelüberschuß.

Durchführung: In einem kleinen Kölbchen wurde eine innige Mischung aus 3,53 g Ph_3Sb (10 mmol) und 3,21 g S_8 (100/8 mmol) hergestellt und im Paraffinbad 2 Std. lang auf 185-190°C erhitzt. Beim langsamen Aufheizen war dabei in einem ziemlich scharfen Temperaturbereich (185-188°C) die erste starke Dunkelfärbung vom Boden des Gefäßes her beobachtbar (vergl. Vers. 39). Nach etwa 10 Min. Erhitzen schäumte die Mischung plötzlich unter durchgehender Schwarzfärbung stark auf, wonach deutlicher Rückfluß und Organosulfidgeruch wahrnehmbar waren.

Nach Stehen über Nacht hatte sich über viel schwarzem, kristallin-glänzendem, schwerem Bodenkörper ein klares, dickes, rotbraunes Öl gebildet.

Zur Aufarbeitung wurde die gesamte Mischung zunächst mit insgesamt 25 ml Äther extrahiert, wobei ein klarer, rotbrauner Ätherextrakt resultierte (40/I) und eine feste schwarze, schwerflockige, klebende Masse zurückblieb. Diese wurde mit insgesamt 15 ml Benzol ausgezogen, wobei sich die benzolischen Extrakte ebenfalls rotbraun färbten (40/II) und ein schwerer, feiner, schwarzkristalliner Rückstand hinterblieb (40/III), der nach dem Trocknen 1,776 g wog.

Identifizierung der erhaltenen Fraktionen:

40/I: Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbraunes,

leichtbewegliches Öl, das sich bei der Destillation im Ölpumpenvakuum in mehrere Fraktionen aufspalten ließ, die zwar danach alle fest wurden, von denen jedoch nur die erste (Kp. 135-137°C/1 Torr) eine einheitliche Substanz darstellte. Sie konnte nach Umkristallisieren durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (Fp. 61°C), sowie durch Vergleich der IR-Spektren eindeutig als Diphenyldisulfid (C_6H_5) $SS(C_6H_5)$ identifiziert werden. Diese Verbindung konnte neben reinem Schwefel in den anderen Fraktionen ebenfalls nachgewiesen werden; aus der Farbe sowie aus dem Destillationsverhalten jener Anteile ließ sich jedoch schließen, daß beide Stoffe erst sekundär darin gebildet wurden, so daß man annehmen darf, daß zuvor höhere Diphenylsulfide (C_6H_5) $_2S_x$ ($x > 2$) vorgelegen haben, die ja bekanntlich sehr zersetzlich sind. -

40/II: Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterblieb ein dunkelbrauner, zunächst ölig, dann fest werdender Rückstand, der aus Alkohol farblose Kristalle vom Fp. 114-115°C lieferte, die elementaranalytisch viel Schwefel, aber kein Antimon enthielten. Bei dem benzolischen Extrakt handelte es sich also im wesentlichen um Schwefel, der ursprünglich z.T. sicher auch als Polysulfid vorgelegen hatte. -

40/III: Da eine Vorprobe gezeigt hatte, daß die schwarze Substanz aus Sb_2S_3 und elementarem Schwefel bestand (vergl. Versuch 39!), wurde die gesamte Menge (+ Vorprobe) durch Zersetzen mit konz. HCl und Aufoxydieren des abgeschiedenen Schwefels durch H_2O_2 /Brom zu einer maßanalytischen Sb-Bestimmung vorbereitet. Der Jodverbrauch betrug 19,42 ml 0,1n-Lsg. ($f=1,013$); das entspricht 1,198 g Sb oder 9,84 mmol.

Ergebnis: Durch einen Schwefelüberschuß wird Triphenylantimon bei zweistündigem Erhitzen auf 190°C quantitativ (98,4 %) zu Sb_2S_3 (schwarz-kristallin) umgesetzt.

Die Phenylgruppen erscheinen eindeutig als Ph_2S_2 bzw. höhere, zersetzliche Sulfide Ph_2S_x ($x > 2$) wieder.

Das Auftreten von Ph_2S wurde bei diesem Versuch nicht beobachtet.

Versuch 41

Zweck: Umsetzung von Ph_3Sb und Schwefel im Verhältnis 1 : 2 bei 190°C.

Durchführung: Wie in Versuch 40 ausführlich beschrieben, wurden diesmal 3,53 g Ph_3Sb (10 mmol) und 0,64 g S_8 (20/8 mmol) durch zweistündiges Erhitzen auf 185-190°C umgesetzt. Nach längerem Stehen der beendeten und wieder erkalteten Umsetzung waren in der Mischung farolose, derbe Kristallnadeln vom Roh-Schmelzpunkt 59-60°C aufgewachsen, die nach einmaligem Umkristallisieren aus 96 %igem Alkohol scharf bei 61°C schmolzen und auch mit einer reinen Probe Ph_2S_2 keine Schmelzpunktsdepression ergaben. - Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, ebenfalls entsprechend Versuch 40, wurde wiederum schwarzes, feinkristallines Sb_2S_3 erhalten:

Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	% Sb	berechnet für Sb_2S_3
138,9	16,34	71,62	71,68 % Sb ,

sowie das gleichfalls schon beschriebene, diphenyldisulfid-haltige, rotbraune Öl. Außerdem fiel jedoch noch ein feiner, rotbrauner Niederschlag an, der unschmelzbar und unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war, aber seiner sehr geringen Menge wegen nicht näher untersucht werden konnte.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Ph_3Sb und Schwefel im Verhältnis 1 : 2 wurden bei 190°C im Prinzip die gleichen Beobachtungen gemacht, wie bei einem Schwefelüberschuß (vergl. Vers. 40): Bildung von Sb_2S_3 und Ph_2S_2 , sowie einer allerdings dort nicht aufgetretenen, rotbraunen Substanz, die ihrer geringen Menge wegen noch nicht näher identifiziert werden konnte.

Versuch 42

Zweck: Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 bei 190°C.

Durchführung: Wie in Versuch 40 wurden 3,53 g Ph_3Sb (10 mmol) und 0,32 g S_8 (10/8 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet. In der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte war jedoch keine Änderung gegenüber den bisherigen Versuchen zu beobachten. Allerdings trat wiederum der schon in Versuch 41 beobachtete feine, rotbraune Niederschlag auf, der jedoch auch hier nur in äußerst geringen Mengen anfiel.

Ergebnis: Die Umsetzung zwischen Triphenylantimon und Schwefel

scheint bei 190°C nicht wesentlich vom Mengenverhältnis der eingesetzten Reaktionspartner abhängig zu sein. Ein hoher Schwefelüberschuß begünstigt zwar die Sb_2S_3 -Bildung, doch tritt diese Verbindung auch bei stöchiometrischen Ansätzen immer in erheblichem Maße auf. Es sollte jedoch untersucht werden, ob nicht bei etwas tieferer Temperatur eine andere Reaktionsführung, besonders im Hinblick auf den "feinen, rotbraunen Niederschlag", zu erreichen ist.

Versuch 43

Zweck: Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel im Verhältnis 1 : 3 bei 180°C.

Durchführung: 17,65 g Ph_3Sb (50 mmol) und 4,81 g S (150/8 mmol) wurden gut gemischt und in einem Paraffinbad für 2 Std. auf 175-180°C erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde die erkaltete Mischung diesmal sofort mit insgesamt 50 ml trockenem Benzol kalt extrahiert, wobei nunmehr eine erhebliche Menge feiner, rotbrauner bis schwarzer Niederschlag zurückblieb (43A), der nach dem Trocknen 1,87 g wog. Aus dem Benzolextrakt wurde das Lösungsmittel abgedampft, das hinterbleibende, rotbraune Öl wieder in 40 ml abs. Äther gelöst und diese Lösung in die Tiefkühltruhe gebracht, wo sich bald farblose, nadelförmige Kristalle darin bildeten (43B).

Die Substanz 43A wurde anschließend 2 Std. lang heiß mit Benzol extrahiert, um evtl. noch nicht gelösten, unumgesetzten Schwefel abzutrennen, (dieser Heißextrakt färbte sich zwar gelb, enthielt aber nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kaum nennenswerte Rückstände), und nach WURZSCHMITT-Aufschluß auf ihren Sb- und S-Gehalt untersucht.

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	60,5	7,02	42,7	70,64
2	47,7	5,59	34,0	71,35

S-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	mg $BaSO_4$	mg S	% S
3	45,2	81,9	11,2	24,89
4	59,9	114,0	15,7	26,14

Die in 43B gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, getrocknet und, da sie bei 110-114°C schmolzen und elementaranalytisch nur Schwefel nachweisen ließen, quantitativ auf ihren S-Gehalt untersucht:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO ₄	mg S	% S
1	18,6	136,8	18,8	101,02
2	41,9	302,9	41,6	99,29

Ergebnis: Bei um 10°C verringerter Reaktionstemperatur (180 statt 190°C) ist ein deutlich anderer Reaktionsverlauf für die Umsetzung zwischen Ph_3Sb und S_8 zu beobachten: die Bildung des schwarzen, kristallinen Sb_2S_3 geht zurück gegenüber der Menge des "feinen, rotbraunen Niederschlages". Letzterer hat nach der Heißeextraktion mit Benzol die Zusammensetzung von im Mittel 71,00 % Sb und 25,52 % S (bei relativ stark streuenden Einzelwerten), was einem Verhältnis von Sb : S = 1 : 1,37 entspricht. Bis auf die Differenz gegen 100 (-3,84 %) und den "zu niedrigen" Schwefelwert könnte es sich aber noch um Sb_2S_3 handeln (Sb = 71,68 %; S = 28,32 %).

Die aus dem rotbraunen Öl in Äther gebildeten Kristalle sind reiner Schwefel (100,16 %), der darin entweder unumgesetzt oder - wahrscheinlicher - in Diphenylpolysulfiden gebunden vorgelegen haben mag.

Versuch 44

Zweck: Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel im Verhältnis 1 : 3 bei 170°C.

Durchführung: 7,06 g Ph_3Sb (20 mmol) und 1,92 g S_8 (60/8 mmol) wurden sorgfältig gemischt und für 2 1/2 Std. auf 165-170°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht resultierte ein gelb-rotes Öl mit starkem, braun-roten Bodensatz.

Die Aufarbeitung, die genau entsprechend Versuch 43 vorgenommen wurde, lieferte aus der öligen Phase als einzige identifizierbare Substanz wiederum nur elementaren Schwefel, während der "feine, rotbraune Niederschlag" diesmal folgende Analysenwerte ergab:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	64,1	7,04	42,9	66,86
2	40,8	4,51	27,5	67,30

S-Bestimmung:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO ₄	mg S	% S
3	49,6	87,7	12,0	24,39

Beim offenen Erhitzen "verbrennt" die Substanz bei hohen Temperaturen unter Schmelzen, Aufschäumen und Sublimation eines weißen Beschlages. Sie ist beim Erwärmen mit halbkonz. HCl nicht vollständig darin löslich, ergibt jedoch eine kräftige H₂S-Entwicklung.

Ergebnis: Bei 170°C und gleichem molaren Ansatz der Reaktionspartner ist keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zu beobachten (vergl. Versuch 43). Der "feine rotbraune Niederschlag" zeigte diesmal bei im Mittel 67,08 % Sb und 24,39 % S ein Sb : S-Verhältnis wie 1 : 1,38 , allerdings eine wesentlich größere Differenz gegen 100 (-22,53 %). Die Eigenschaften der Substanz beim Lösen sowie beim offenen Erhitzen machen einen Gehalt an Kohlenstoff sehr wahrscheinlich.

Versuch 45

Zweck: Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel im Verhältnis 1 : 3 bei 160°C.

Durchführung: Wie in den vorangegangenen Versuchen wurden 10,59 g Ph₃Sb (30 mmol) und 2,88 g S₈ (90/8 mmol) durch neunstündiges Erhitzen bei 160 ± 3°C zur Reaktion gebracht. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte wieder wie schon mehrfach beschrieben, wobei sich aus der öligen, zunächst mit Benzol extrahierten und dann, nach Abdampfen des Lösungsmittels, in Äther aufgenommenen Phase sehr bald größere Mengen feiner gelber Kristalle abschieden, die sich jedoch wieder nur als elementarer Schwefel erwiesen:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO ₄	mg S	% S
1	19,3	140,4	19,3	99,92
2	30,0	216,5	29,7	99,12

Der wie üblich isolierte "feine, rotbraune Niederschlag" (nach der Benzol-Heißextraktion 1,032 g) ergab im IR-Spektrum keinerlei spezifische Absorption und zeigte auch bei der quantitativen Analyse nicht eine so wesentliche Differenz gegen 100 wie im vorstehenden Versuch:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	31,5	3,72	22,7	71,90

S-Bestimmung:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO ₄	mg S	% S
3	44,6	73,9	10,2	22,76
4	68,7	114,6	15,7	22,91

Allerdings hat sich bei im Mittel 71,90 % Sb und 22,84 % S (Differenz gegen 100: -5,26 %) das Sb : S-Verhältnis auf 1 : 1,21 verschoben.

Ergebnis: Bei im Prinzip gleichem Reaktionsverlauf auch bei 160°C ist jedoch die Zusammensetzung der "feinen, rotbraunen Substanz" auch von der Dauer des Erhitzens abhängig. Dabei nähert sich die Summe Sb + S mit längerer Reaktionszeit offensichtlich immer mehr 100 %, obwohl es sich auch dann nicht um ein definiertes Antimonsulfid handeln kann.

Versuch 46

Zweck: Umsetzung von Triphenylantimon und Schwefel im Verhältnis 1 : 3 bei 150°C.

Durchführung: Der gleiche Ansatz wie im vorstehenden Versuch wurde nunmehr für 8 Std. auf 150 ± 4°C erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wie oben lieferte in allen Fraktionen sehr viel elementaren Schwefel zurück (z.B. schon beim Erkalten nach der Umsetzung wieder auskristallisierend), d.h. die Umsetzung

war bei den gewählten Reaktionsbedingungen bei weitem nicht vollständig. Dafür spricht auch, daß beim Aufdestillieren der öligen Phase große Mengen Ph_3Sb zurückgewonnen wurden. Dementsprechend wurden die eigentlichen Umsetzungsprodukte nur in geringer Ausbeute erhalten: von der feinen, diesmal kakao-farbenen Substanz nach der Benzol-Heißextraktion nur 320 mg. Diese Menge reichte jedoch gerade für die Analysen und ein IR-Spektrum, das diesmal eindeutig das Vorhandensein von Phenylgruppen andeutete.

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	84,2	9,09	55,3	65,72
2	44,2	4,84	29,5	66,66

S-Bestimmung:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO_4	mg S	% S
3	61,2	80,3	11,0	18,02
4	60,1	75,2	10,3	17,19

Mittelwerte: Sb = 66,19 %; S = 17,61 %; Diff. geg. 100: 16,20 %
Sb : S = 1 : 1,010

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Ph_3Sb und S_8 bei 150°C , die allerdings bei dieser Temperatur nur noch mit sehr geringer Ausbeute verläuft, konnte erstmalig eindeutig festgestellt werden, daß das "feine, rotbraune Produkt", das sich stets bildete (abgesehen von großem Schwefelüberschuß bei hohen Reaktionstemperaturen), noch Phenylgruppen enthält. Die im vorliegenden Fall analytisch nicht erfaßten 16,20 % würden bedeuten, daß - statistisch verteilt - etwa jedes dritte Antimon-Atom noch eine Phenylgruppe trug.

Damit werden auch die Einflüsse von Reaktionszeit, Temperatur und Schwefelüberschuß auf das fragliche Produkt verständlich, da alle diese Parameter auf die Entphenylierung des eingesetzten Triphenylantimons einwirken können.

III. Versuche zur Bildung von Phenylantimonsulfiden durch Thiolyse der entsprechenden Chloride

Allgemeines

Die für die folgenden Versuche benötigten Ausgangssubstanzen Phenylantimondichlorid, Diphenylantimonchlorid und Triphenylantimondichlorid wurden, wie bereits auf S. 55 erwähnt, in der vorangegangenen Diplomarbeit¹⁾ ausführlich beschrieben. Sie gelangten jeweils analysen- und schmelzpunktsrein zum Einsatz, was wegen der Gefahr stattgehabter Disproportionierung (vergl. das a.a.O. darüber Ausgeführte) von Bedeutung ist.

Die Analysen der Reaktionsprodukte wurden, zumeist unter Benutzung des WURZSCHMITT-Aufschlusses⁵⁷⁾, nach den in der gleichen Arbeit genannten Verfahren durchgeführt.

Die Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

Versuch 47

Zweck: Darstellung von Diphenylantimonsulfid aus Diphenylantimonchlorid und Schwefelwasserstoff.

Durchführung: 1 g Ph_2SbCl wurde in 20 ml kaltgesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung gelöst. Von einer schwachen Trübung wurde abfiltriert und das Filtrat in einen Kolben mit Gaseinleitungsrohr und Magnetprüher gebracht. Unter kräftigem Rühren wurde ein gleichmäßiger H_2S -Strom eingeleitet. Da sich jedoch auch nach 45 Min. nur ein geringer Niederschlag gebildet hatte, wurde das Einleiten unterbrochen und die Reaktionsmischung im Wasserstrahlvakuum auf etwa die Hälfte eingengt. Dabei bildete sich zunehmend eine ölige Abscheidung, die bald kristallin erstarrte und dann bei $68-69^\circ\text{C}$ schmolz (450 mg = 48 % der Theorie). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 99%igem Alkohol wurden feine, völlig farblose Kristallnadeln erhalten, die sehr scharf bei $69,5-70^\circ\text{C}$ schmolzen und elementaranalytisch Sb und S, aber kein Cl enthielten.

Sb-Bestimmung:

Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
86,3	5,87	35,7	41,41

Die dargestellte Substanz war sehr gut benzollöslich und gab mit halbkonz. HCl neben einem stechenden Geruch eine starke H_2S -Entwicklung, löste sich aber nicht vollständig in dem wäßrigen Medium.

Ergebnis: Auch durch die Thiolyse von Diphenylantimonchlorid in alkoholischer Ammoniaklösung bildet sich Diphenylantimonsulfid:

$(C_6H_5)_2Sb \cdot S \cdot Sb(C_6H_5)_2$ (MG = 583,98)
berechnet: Sb = 41,70 %; Lit.⁵⁴⁾-Fp. 69°C
gefunden: Sb = 41,41 %; Fp. 69,5-70°C

Die Verbindung wurde in 48 % der theoretischen Ausbeute isoliert, doch läßt sich dieser Wert bei geeigneter Reaktionsführung sicher noch steigern.

Versuch 48

Zweck: Prüfung des thermischen Verhaltens von $(Ph_2Sb)_2S$ allein und im Gemisch mit S_8 -Schwefel.

Durchführung: In ein Heizbad mit Temperaturmessung wurden 2 Reagenzgläschen eingeführt: (a) mit reinem $(Ph_2Sb)_2S$ (aus Vers. 47), (b) mit einer Mischung aus $(Ph_2Sb)_2S$ und S_8 (etwa 1 : 1). Bei allmählicher Temperaturerhöhung (ca. 0,5°C/Min.) wurden folgende Beobachtungen gemacht:

70-73°C: (a) bildet eine klare, gelb-grüne Schmelze (Fp. 69,5-70°C), (b) sintert etwas, bleibt aber sonst unverändert.

110-115°C: auch (b) beginnt zu schmelzen (Fp. S_8 112-113°C) und ist bei 115°C ebenfalls klar; (a) hat sich nicht weiter verändert.

150°C: während (a) weiterhin unverändert bleibt, trübt sich (b) plötzlich und verfärbt sich zunehmend nach rot-braun.

170°C: auch (a) beginnt sich nun schwach zu trüben; in (b) dagegen hat sich mittlerweile ein dicker, rotbrauner Niederschlag gebildet, der sich zunehmend dunkler färbt.

190°C: die Trübung in (a) ist nicht wesentlich stärker geworden, doch in (b) hat sich der gebildete Niederschlag weiter nach rot-schwarz verfärbt.

Nach dem Abkühlen auf ZT. blieb die Probe des reinen $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$ unverändert grünlich trüb-ölig und erstarrte erst nach dem Einstellen in flüssige Luft kristallin. Sie schmolz dann unscharf bei $59-62^\circ\text{C}$ und war auch in Benzol nicht mehr so leicht wie vor dem Erhitzen und nur unter Ausbildung einer Trübung löslich. Die thermisch behandelte Mischung von $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$ und S_8 dagegen war überhaupt nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Sie wies den deutlichen Geruch von Organosulfiden auf. Die darin befindlichen rot-schwarzen Flocken lösten sich fast vollständig in halbkonz. HCl unter heftiger Entwicklung von H_2S ; in der Lösung war danach in großen Mengen Sb nachweisbar.

Ergebnis: Während reines $(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{S}$ beim Erhitzen bis auf 190°C nahezu unverändert bleibt und höchstens eine geringfügige Disproportionierung erleidet, setzt in Gegenwart von S_8 bereits bei 150°C eine Umsetzung mit dem Schwefel ein, die im Endeffekt wie in den Versuchen 39 - 46 zu schwarzem Sb_2S_3 und Diphenylsulfiden führt.

Versuch 49

Zweck: Untersuchung der Umsetzung von Phenylantimondichlorid mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Ammoniaklösung.

Durchführung: Um die Thiolyse des Phenylantimondichlorids zu erleichtern, wurde zunächst versucht, wie bei der Darstellung des Diphenylantimonsulfids (Vers. 47) in alkoholischer Ammoniaklösung zu arbeiten.

Die eingewogenen 2 g PhSbCl_2 lösten sich in kalt gesättigter, abs. äthanolischer NH_3 -Lösung jedoch offensichtlich kaum, wahrscheinlich infolge der Bildung eines Ammoniakats. Trotzdem wurde, nach kräftigem Schütteln, abfiltriert und in das klare Filtrat H_2S eingeleitet.

Zunächst war dabei keine Änderung zu bemerken. Nach etwa 20 Min. bildete sich jedoch in zunehmendem Maße ein flockiger, hellgelber Niederschlag, der bald den ganzen Kolben erfüllte. Da nach weiteren 10 Min. keine Zunahme dieses Niederschlags mehr zu beobachten war, wurde das Einleiten unterbrochen und das gelbe Produkt abfiltriert. Es wog nach zweimaligem Nachwaschen mit Alkohol und anschließendem Trocknen 250 mg und zeigte keinen

Schmelzpunkt, sondern wurde bei 140-150°C rotbraun und dann laufend immer dunkler: 200°C: rotschwarz, 250°C: schwarz. Bei noch höherem Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erfolgte zunächst eine geringe rotbraune Sublimation, dann eine farblose Destillation und schließlich eine schäumende Totalzersetzung der dunklen Masse. Da die Elementaranalyse in der Hauptsache das Vorliegen von Sb und S ergeben hatte (Cl nur ganz schwach positiv), wurde eine quantitative Analyse dieser Elemente angeschlossen:

Sb-Bestimmung:

Probe	Einwaage mg	ml 0,1n-Jodlsg. (f=1,000)	mg Sb	% Sb
1	47,1	4,05	24,6	52,33
2	42,8	3,67	22,4	52,17

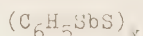
S-Bestimmung:

Probe	mg Einwaage	mg BaSO ₄	mg S	% S
3	94,6	93,6	12,9	13,59
4	55,2	52,6	7,2	13,10

Mittelwerte: Sb = 52,25 %; S = 13,35 %; Sb : S = 1 : 0,97

Aus der Mutterlauge ließ sich kein weiteres Sb- und S-haltiges Produkt gewinnen. Beim Einengen erfolgte zwar noch die Bildung eines farblosen, nicht schmelzbaren Pulvers, das der Elementaranalyse zufolge jedoch noch als in Lösung befindliches, unumgesetztes Phenylantimondichlorid-ammoniakat angesprochen werden mußte.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von PhSbCl_2 mit H_2S in alkoholischer NH_3 -Lösung, die sich jedoch als Lösungsmittel als sehr ungeeignet erwies, da der größte Teil des Ausgangsmaterials ungelöst wieder abfiltriert werden mußte, war auf dem beschriebenen Wege nur ein einziges Sb- und S-haltiges Reaktionsprodukt zu isolieren, das dem Verhalten und der Analyse nach ein polymeres Phenylantimonsulfid zu sein scheint:



berechnet: Sb = 52,73 %; S = 13,88 %

gefunden: Sb = 52,25 %; S = 13,35 %

Es bildet ein unlösliches, unschmelzbares gelbes Pulver, das thermisch allerdings nicht sehr stabil ist.

Versuch 50

Zweck: Wiederholung der Umsetzung von Versuch 49 mit Triäthylamin als HCl-Akzeptor.

Durchführung: 2,7 g PhSbCl_2 (10 mmol) wurden in 30 ml 99%igem Äthanol klar gelöst und sodann mit 3 g Triäthylamin versetzt. (Die dabei zunächst auftretende Trübung verschwindet bei weiterem Aminzusatz.) Dann wurde mit dem H_2S -Einleiten begonnen, wobei sich sofort leuchtend gelbe, dicke Flocken bildeten, die bald so stark ausfielen, daß die Mischung kaum noch zu rühren war. Das Einleiten wurde nach 35 Min. beendet und das Produkt abfiltriert. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über $\text{KOH}/\text{P}_4\text{O}_{10}$ resultierten 1,61 g (70 % der Theorie) des lockeren, gelben, hochpolymeren Pulvers $(\text{PhSbS})_x$. Da es bei der Elementaranalyse noch geringe Spuren Chlor enthielt, sollte es durch Extraktion mit siedendem Alkohol weiter gereinigt werden (s. Vers. 51). - Aus den Waschfiltraten ergab sich, offenbar bedingt durch das Einengen beim Absaugen, bald eine herrliche, nadelförmige Kristallisation, die sich jedoch vollständig in Wasser löste, nur Cl und N enthielt und beim Alkalisieren der wäßrigen Lösung Triäthylamin freisetzte. Es handelte sich also um Triäthylaminhydrochlorid, das leider auch die weitere Untersuchung der Mutterlauge stark störte und immer wieder zu falschen Hoffnungen Anlaß gab.

Die Mutterlauge wurde zunächst mit Wasser versetzt, der Triäthylaminüberschuß durch Ansäuern mit verd. HCl neutralisiert, und dann mit Benzol extrahiert. Dabei erfolgte eine Trennung der farblosen Schichten erst nach starkem Aussalzen, wobei sich die Benzolschicht jedoch plötzlich trübte und eidottergelb färbte (Farbe des Polymeren). Nach Filtration war jedoch nur eine sehr geringe Menge Niederschlag zu isolieren, doch trübte sich das zunächst farblose Filtrat bald erneut etc. etc.

Ergebnis: Die Reaktion zwischen PhSbCl_2 und H_2S in Gegenwart von Triäthylamin führt sofort zu 70 % der Theorie an gelbem, hochpolymeren $(\text{PhSbS})_x$. Die noch fehlenden 30 % an eingesetzter Antimonverbindung sind allerdings in dem vorliegenden Reaktionsgemisch nicht aufzuarbeiten.

Die Waschfiltrate liefern nur kristallines Triäthylaminhydrochlorid. Die Mutterlauge enthält dieses Produkt selbstverständlich.

ebenfalls, außerdem aber offensichtlich noch ein "monomeres" Phenylantimonsulfid, da sich nach Zersetzung mit Wasser erzielte benzolische Extrakte laufend gelb färben und dabei polymeres $(\text{PhSbS})_x$ abscheiden.

Versuch 51

Zweck: Entfernung der geringen Chloridmengen aus dem polymeren Phenylantimonsulfid aus Versuch 50 durch Extraktion mit siedendem Alkohol.

Durchführung: Da vermutet wurde, daß der geringe Chlorgehalt des Reaktionsproduktes aus Versuch 50 von darin noch enthaltenem und nicht genügend ausgewaschenen Triäthylaminhydrochlorid herrühren könnte, wurde die gesamte Menge (1,61 g) mit 30 ml 96%igem Äthanol im Heißdampfextraktor extrahiert.

Dabei wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich das Extrahiergut nach dunkelbraun verfärbte, wie "zusammengeschmolzen" aussah und laufend erheblich an Gewicht verlor. Es mußte also während der Extraktion eine "Depolymerisation" stattfinden. In der Tat ließen sich aus der Extraktionslösung durch Einengen sofort 390 mg farbloser Kristalle isolieren, die bei 68-70°C schmolzen und Sb und S enthielten. Die "Extraktion" wurde daher auf insgesamt 11 1/2 Std. ausgedehnt. wonach der Rückstand noch 0,62 g wog und gleichmäßig schokoladenbraun war. -

Aus den Extrakten waren neben wenig nicht zur Kristallisation zu bringendem "Öl" insgesamt 510 mg farbloser Kristalle isoliert worden, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 68,5-70°C schmolzen, also noch immer nicht ganz rein waren. Die trotzdem durchgeführten Analysen, sowie das ermittelte Molekulargewicht und die völlig identischen IR-Spektren ließen aber klar erkennen, daß es sich nur um das (bereits in Vers. 47 dargestellte) Diphenylantimonsulfid handeln konnte. Ein Mischschmelzpunkt bestätigte diese Vermutung.



	berechnet	gefunden
Molekulargewicht	583,98	536,0
Sb	41,70	42,71
S	5,49	6,28
C	49,36	48,91
H	3,45	3,41

Auch der Extraktionsrückstand wurde noch quantitativ untersucht, nachdem ein Ik-Spektrum ergeben hatte, daß er in geringem Maße noch Phenylgruppen enthielt. Nach WURZSCHMITT-Aufschluß ergaben sich im Mittel: 70,13 % Sb und 25,66 % S. Das Produkt kommt also einem Sb_2S_3 (71,68 % Sb; 28,32 % S) bereits sehr nahe.

Ergebnis: Bei der Extraktion des rohen, polymeren Phenylantimonsulfids mit siedendem Äthanol wird die Substanz vollständig zersetzt. Im Extrakt konnten eindeutig größere Mengen Diphenylantimonsulfid gefunden werden, während der Extraktionsrückstand eine Zusammensetzung zeigte, die der des Sb_2S_3 nahekam; er enthielt jedoch noch Phenylgruppen.

Versuch 52

Zweck: Prüfung des thermischen Verhaltens von $(\text{PhSbS})_x$ allein und im Gemisch mit S_8 -Schwefel.

Durchführung: Wie in Versuch 48 wurden zwei Parallelproben: (a) reines $(\text{PhSbS})_x$ (aus Versuch 49) und (b) eine Mischung aus $(\text{PhSbS})_x$ und S_8 (etwa 1 : 1) hergestellt und bezüglich ihres Verhaltens beim langsamen Erhitzen beobachtet. (Hinsichtlich der $(\text{PhSbS})_x$ -Probe vergl. man auch die Beobachtungen in Vers. 49.)

110°C: (a) ist etwas dunkler geworden; (b) beginnt zusammenzulaufen.

120°C: (b) stellt eine trübe "Schmelze" dar und ist bereits etwas stärker verfärbt als (a).

140°C: beide Proben werden zunehmend dunkler rotbraun, (b) immer stärker als (a).

160°C: (a) kräftig rotbraun, (b) schon fast schwarz mit starker Trübung bzw. Niederschlag.

180°C: auch (a) wird schwarz; (b) riecht stark nach Organosulfiden.

190°C: Weitere Vertiefung der Effekte, sonst keine Änderung mehr.

Ergebnis: Wie schon aus Versuch 49 gefolgert, ist die Verbindung $(\text{PhSbS})_x$ eine sehr thermolabile Substanz. Sie scheint sich bereits oberhalb 100°C (deutlicher oberhalb 140°C) zu zersetzen, und die Gegenwart von Schwefel drückt diese Temperaturen offensichtlich noch herab. (Vergl. auch die "Zersetzung" durch siedenden Alkohol in Versuch 51.) - Es erscheint also völlig

ausgeschlossen, daß $(\text{PhSbS})_x$ bei 150°C in Gegenwart von Schwefel längere Zeit existent ist.

Versuch 53

Zweck: Darstellung und Isolierung von niedermolekularem Phenylantimonsulfid.

Durchführung: In eine Lösung von 2,68 g PhSOCl_2 (10 mmol) in 30 ml trockenem Benzol wurde 3 Std. lang ein kräftiger H_2S -Strom eingeleitet. Während dieser Zeit war keine Änderung der Reaktionsmischung zu beobachten, doch war sehr bald im Gasraum darüber eindeutig HCl nachweisbar.

Nach Stehen über Nacht hatte sich an der Kolbenwand ein geringer, gelber Beschlag gebildet, von dem abdekantiert bzw. abfiltriert wurde, worauf wieder eine farblose Lösung erhalten wurde. Anschließendes Einengen im Wasserstrahlvakuum auf etwa $1/4$ des Volumens ergab jedoch plötzlich wieder eine dicke, eidottergelbe Trübung. Nach erneuter Filtration, die nach dem Trocknen allerdings nur minimale Substanzmengen zur Folge hatte, wurde weiter eingeengt, bis alles Lösungsmittel abgezogen war. Das farblose Öl, das zunächst entstand, wurde jedoch ebenfalls bald gelb und erstarrte schließlich zu einem eidottergelben Kristallkuchen. Dieser stellte jedoch keine einheitliche Substanz dar, sondern erwies sich als eine Mischung weniger gelber Flocken und viel unumgesetzten Phenylantimondichlorids.

Ergebnis: Die Isolierung von niedermolekularem Phenylantimonsulfid ist nicht gelungen. Es waren zwar immer wieder farblose Lösungen und Filtrate zu erhalten, die sich jedoch, genau wie die daraus isolierten Kristalle, stets rasch gelb-orange färbten und gleichfarbige polymere Flocken ausschieden. Bei den gewonnenen Kristallen handelte es sich in der Hauptsache um unumgesetztes Phenylantimondichlorid.

Die Tendenz zur Bildung hochmolekularer $(\text{PhSbS})_x$ -Produkte scheint also größer zu sein als die der Bildung niedermolekularer Verbindungen gleicher Zusammensetzung.

Versuch 54

Zweck: Darstellung und Molekulargewichtsbestimmung von Triphenylantimonsulfid.

Durchführung: Der im folgenden beschriebenen Darstellung des Triphenylantimonsulfids wurde eine Vorschrift von L. KAUFMANN⁵¹⁾ zugrundegelegt.

In einen 250 ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Gas-einleitungsrohr, wurde eine filtrierte Lösung von 5 g Ph_3SbCl_2 (11,8 mMol) in 80 ml einer kalt gesättigten, abs.-äthanolischen Ammoniaklösung gegeben (ca. 1 g Unlösliches!). Unter kräftigem Rühren wurde ein gleichmäßiger, langsamer H_2S -Strom eingeleitet (1 Blase pro Sek.), wobei in der Lösung bald eine farblose Kristallisation erfolgte. Nach etwa 20 Min. trat am Eintauchende des H_2S -Einleitungsrohres Gelbfärbung ein, die sich allmählich durch die ganze Reaktionsmischung verbreitete, durch das Rühren aber nach einiger Zeit immer wieder verschwand. Endlich, als die gelbe Farbe nicht mehr zu verschwinden schien, wurde der H_2S -Strom unterbrochen, aber noch kräftig weitergerührt, bis die Lösung doch wieder farblos war. Die weiße Kristallmasse wurde abgesaugt, viermal mit kleinen Anteilen abs. Äthanol gewaschen und anschließend im Vakuumexsikkator über CaCl_2 getrocknet.

Ausbeute: 1,9 g Ph_3SbS (4,9 mMol), das sind 41,8 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Ph_3SbCl_2 .

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei $119-120^\circ\text{C}$; außerdem überzeugte eine Sb-Bestimmung von der Reinheit des Produktes:

Ph_3SbS : berechnet: 31,62 % Sb; gefunden: 31,45 % Sb.

Molekulargewichtsbestimmung:

Zur Klärung der Molekelgröße der Verbindung Ph_3SbS wurde die Substanz einer Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts-erniedrigung in Benzol unterworfen. Bei einer Benzol-Einwaage von 21,81 g wurden folgende Werte erhalten:

Bestimmung	Einw. Ph_3SbS mg	Gefrierpunkts- erniedrigung $^\circ\text{C}$	Unterkühlungs- korrektur $^\circ\text{C}$
1	188,6	0,119	0,240
2	335,8	0,209	0,240
3	335,8	0,201	0,328

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht der Substanz zu 376,2; 381,4; 397,9; bzw. im Mittel zu 385,2.

Ergebnis: Nach der Methode von KAUFMANN ist Triphenylantimonsulfid auch aus dem Triphenylantimondichlorid, allerdings nicht

in so guter Ausbeute wie aus dem Dibromid darstellbar. Wie eine Molekulargewichtsbestimmung zeigte, ist die Verbindung als monomer anzusehen (ber.: 385,12; gef.: 385,2), falls nicht schon unter den Versuchsbedingungen eine Spaltung eines Höherpolymeren eintritt, was , auch nach den sonstigen Eigenschaften der Substanz, sehr unwahrscheinlich ist.

Versuch 55

Zweck: Untersuchung des thermischen Verhaltens von Triphenylantimonsulfid allein und im Gemisch mit S_8 -Schwefel.

Durchführung: Wie in den Versuchen 39, 48 und 52 wurden zwei Proben: (a) Ph_3SbS (aus Versuch 54) und (b) $Ph_3SbS + S_8$ (etwa 1 : 1) bezüglich ihres Verhaltens bei langsamer Temperatursteigerung miteinander verglichen. Beide Proben unterschieden sich jedoch in den wesentlichen Veränderungen nicht voneinander und glichen, (b) bis auf die Temperaturspanne bis $120^\circ C$ ganz eindeutig, der in Versuch 39 beschriebenen Mischung von $Ph_3Sb + S_8$.

Ergebnis: Triphenylantimonsulfid verhält sich allein und in noch stärkerem Maße in einer Mischung mit S_8 wie eine Mischung aus Triphenylantimon und S_8 . Oberhalb $150^\circ C$ setzt also auch hier "Entphenylierung" und Bildung von Diphenylsulfiden ein, so daß das Vorliegen einer solchen Verbindung in einem Reaktionsgemisch aus einer thermischen Umsetzung zwischen Ph_3Sb und S_8 mit größter Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

D. Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Diäthyl-ätherat-, Dioxanat- und Tetrahydrofuranatbildung von reinen und phenylsubstituierten Antimon-tri- und -penta-halogeniden systematisch untersucht. Den Anstoß dazu hatte die Aufklärung der Zusammensetzung eines dunkelroten, feuchtigkeitsempfindlichen und zersetzlichen Festkörpers gegeben, der sich aus Antimonwasserstoff und Brom in Diäthyläther bildet und der als Hexabromoantimon(V)-säure-bis-diäthylätherat erkannt wurde.

Außer dieser Verbindung konnten die folgenden neuen Komplexe erstmals dargestellt, analytisch gesichert und bezüglich ihrer Eigenschaften näher charakterisiert werden:

$\text{SbF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 162-167 °C
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fp. 54-57 °C
2 $\text{SbBr}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Fp. 117-120 °C
$\text{SbBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fp. 71-73 °C
2 $\text{SbI}_3 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 130-134 °C
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Fp. 175-180 °C
2 $\text{SbBr}_5 \cdot 3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Fp. 93-97 °C
2 $\text{SbBr}_5 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 134-136 °C
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 83-87 °C
2 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 44-47 °C
2 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Fp. 42-44 °C

Die genannten Verbindungen sind bis auf das gelbe Antimontrijodid-dioxanat und die rotbraunen Addukte des Antimonpentabromids farblose, kristalline Verbindungen von zum Teil beachtlicher Stabilität.

Durch die Besetzung freier Koordinationsstellen der zentralen Antimon-Atome wurde in vielen Fällen vor allem die Hygroskopizität der zugrundeliegenden Halogenide beträchtlich vermindert. Das Antimontrichlorid-dioxanat ist z.B. eine vollkommen feuchtigkeitsunempfindliche Substanz, die in vielen präparativen Operationen mit Vorteil statt des stark hygroskopischen

Antimontrichlorids eingesetzt werden kann.

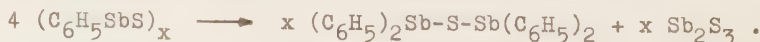
Die stabilisierende Wirkung der Ätheratbildung führte neben dem anfänglich untersuchten Hexabromoantimon(V)-säure-Addukt noch zu zwei weiteren neuen Derivaten des in freier Form nicht existenten Antimonpentabromids. Diese Verbindungen sind in trockener Atmosphäre stabil, gehen aber unter vermindertem Druck oder beim Erwärmen unter Abgabe von Brom leicht wieder in reines oder komplexiertes Antimontribromid über.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß Triphenylantimon auf zwei verschiedenen Wegen einen Abbau von Schwefelringen und -ketten bewirken kann:

1. bei gewöhnlicher Temperatur (jedoch nur beim cyclo-Hexaschwefel) unter nukleophilem Angriff der gesamten Molekel, wobei Triphenylantimonsulfid gebildet wird, und
2. bei höheren Temperaturen unter Lösung der Antimon-Kohlenstoff-Bindung, wobei über noch phenylhaltige Antimonsulfide schließlich schwarzes, kristallines Antimontrisulfid und Diphenylpolysulfide gebildet werden. Diese Umsetzung kann als nukleophiler Abbau des Schwefels durch bei den Reaktionstemperaturen gebildete oder präformierte Phenylanionen aufgefaßt werden. Niedermolekulare Phenylantimonsulfide wurden hierbei nicht erhalten.

Die Untersuchung der auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen ergab, daß sie unter diesen Reaktionsbedingungen nicht mehr stabil sind und ebenfalls in Antimontrisulfid und Diphenylpolysulfide übergehen.

Bei den abschließend durchgeführten Thiolysereaktionen lieferte die Umsetzung von Phenylantimondichlorid mit Schwefelwasserstoff das bisher nicht beschriebene Phenylantimonsulfid, das allerdings nur in hochpolymerer Form als $(C_6H_5SbS)_x$ zu erhalten war. Das gelbe, unlösliche und unschmelzbare Produkt zerfällt oberhalb von $100^\circ C$ unter Dunkelfärbung und erleidet durch siedenden Alkohol eine überraschende Disproportionierung zu Diphenylantimonsulfid und Antimontrisulfid nach:



E. Literaturverzeichnis

- 1) D.FRANZ: Über die präparative Darstellung von Stibin und Phenylstibinen, Diplomarbeit, München 1960
- 2) GMELINS Handbuch der anorg. Chem., System-Nr. 18, Teil B, 8. Aufl. Clausthal-Zellerfeld 1949, S. 399, 404, 436, 447, 449, 476
- 3) W.BILTZ, K.JEEP: Z. anorg. allg. Chem. 162, 44 (1927)
- 4) BERTHELOT, PETIT: Ann. Chim. Phys. (6) 18, 66 (1889)
- 5) M.A.RAYNAUD: Bull. Soc. chim. France (4) 27, 411 (1920)
- 6) H.RECKLEBEN, A.GÜTTICH: Z. anal. Chem. 49, 73 (1910)
- 7) R.F.WEINLAND, H.SCHMID: Z. anorg. allg. Chem. 44, 43 (1905)
- 8) H.REMY: Angew. Chem. 71, 515-20 (1959); der vollständige Wortlaut findet sich: Chem. Ber. 92, Nr. 7, S. XLVII (1959)
- 9) H.U.v.VOGEL (Herausgeber): Chemiker-Kalender, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1956
- 10) N.S.KURNAKOV, S.I.PERELMUTTER, F.P.KANOV: Z. anorg. allg. Chem. 135, 97 (1924)
- 11) M.USSANOVITSCH, C.F.TERPUGOW: Z. physikal. Chem. A 165, 39 (1933)
- 12) C.J.KELLEY, P.A.McCUSKER: J. Amer. chem. Soc. 65, 1307 (1943)
- 13) J.NICKLES: J. prakt. Chem. 83, 261 (1861)
- 14) M.USANOVIC, V.SEREBRENNIKOV: Zurnal obscej Chim. (russ.) 4, 229 (1934), zitiert nach: GMELIN: l.c.²⁾, S. 477
- 15) L.PAULING: The Nature of the Chemical Bond, 2. Aufl. London 1950, S. 64, 70
- 16) R.W.E.MacIVOR: J. chem. Soc. (London) 29, 329 (1876)
- 17) E.KORDES: Z. physikal. Chem. B 44, 255 (1939)
- 18) L.PAULING: l.c.¹⁵⁾, S. 346
- 19) L.PAULING: J. Amer. Chem. Soc. 69, 545 (1947)
- 20) O.RUFF, W.PLATO: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 679 (1904)
- 21) J.P.COOKE: Proc. Amer. Acad. 13, 86, 96 (1877/78)
- 22) J.NICKLES: J. Pharm. Chim. (3) 41, 148 (1862)
- 23) S.KATO, F.SOMENO: Sci. Pap. Inst. Tokyo 28, 105 (1935), zitiert nach: GMELIN: l.c.²⁾, S. 495
- 24) R.H.POTTERILL, O.J.WALKER: Transact. Faraday Soc. 33, 369 (1937)

- 25) E.COHEN, H.R.BRUINS: Z. physikal. Chem. 94, 469 (1920)
- 26) F.EPHRAIM, S.WEINBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4454 (1909)
- 27) O.RUFF, H.GRAF, W.HELLER, KNOCH: ebenda 39, 4318 (1906)
- 28) W.C.WILLIAMS: ebenda 9, 1135 (1876); J. chem. Soc. (London) 30, 463 (1876)
- 29) H.MEERWEIN, E.BATTENBERG, H.GOLD, E.PFEIL, G.WILLFANG:
J. prakt. Chem. (2) 154, 112 (1940)
- 30) H.MEERWEIN, H.MAIER-HÜSER: J. prakt. Chem. (2) 134, 67 (1932)
- 31) R.ANSCHÜTZ, P.N.EVANS: Liebigs Ann. Chem. 239, 291 (1887)
- 32) A.ROSENHEIM, W.STELLMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 3378 (1901)
- 33) W.PETZOLD: Z. anorg. allg. Chem. 215, 92 (1933)
- 34) R.F.WEINLAND, C.FEIGE: Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 256 (1903)
- 35) F.M.JAEGER, H.T.DOORNBOOSCH: Z. anorg. allg. Chem. 75, 264 (1912)
- 36) E.MONTIGNIE: Bull. Soc. chim. France (5), 8, 544 (1941)
- 37) F.JONES: J. chem. Soc. (London) 29, 645 (1876)
- 38) W.DOHT: Dissertation Berlin 1903, S. 30, zitiert nach:
GMELIN: l.c.²⁾, S. 343
- 39) A.STOCK, O.GUTTMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 893 (1904)
- 40) F.JONES: Proc. chem. Soc. (London) 23, 164 (1907)
- 41) F.JONES: Chem. News 98, 13 (1908)
- 42) O.BRUNN: Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 3202 (1889)
- 43) E.KRAUSE, A.v.GROSSE: Die Chemie der metallorg. Verbindungen, Berlin 1937, S. 606
- 44) F.D.BARTLETT, G.MEGUERIAN: J. Amer. chem. Soc. 78, 3710 (1956)
- 45) M.SCHMIDT: Angew. Chem. 73, 394 (1961)
- 46) M.SCHMIDT, G.TALSKY: Chem. Ber. 90, 1673 (1957)
- 47) F.ENGEL: Compt. rend. 112, 866 (1891)
- 48) A.H.W.ATEN: Z. physikal. Chem. 88, 321 (1914)
- 49) M.SCHMIDT, H.J.DERSIN, H.SCHUMANN: Chem. Ber. 95, 1428 (1962)
- 50) H.SCHUMANN: Spaltungsreaktionen metallorganischer Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur, Dissertation München 1962
- 51) L.KAUFMANN: Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2764 (1908)
- 52) H.KREBS: Angew. Chem. 70, 615 (1958); Z. Elektrochem. 61, 925 (1957)
- 53) P.W.SCHENK, U.THÜMLER: Z. Elektrochem. 63, 1002 (1959)

- 54) A.MICHAELIS, A.GÜNTHER: Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2318
(1911)
- 55) C.GEITNER: Liebigs Ann. Chem. 129, 359 (1864)
- 56) A.MICHAELIS, A.REESE: Liebigs Ann. Chem. 233, 44 (1886)
- 57) B.WURZSCHMITT: Chem. Ztg. 74, 356 (1950)
- 58) G.BRAUER: Handbuch der präp. anorg. Chem., 7. Aufl. Stuttgart 1954, S. 466
- 59) G.BRAUER: ebenda, S. 467
- 60) E.RINCK: Bull. Soc. chim. France (5) 15, 308 (1948)
- 61) R.GEYER: Z. anorg. allg. Chem. 252, 42 (1944)

F. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

In der vorliegenden Arbeit wurden außer den allgemein gebräuchlichen Abkürzungen folgende Sonderzeichen verwendet:

- abs. = absolut-wasserfrei
- c = konzentriert
- d = Dichte
- Fp. = Schmelzpunkt
- IR = Infrarot
- Kp. = Siedepunkt
- Ph = Phenyl- (C_6H_5-)
- RF. = Rückfluß
- RT. = Raumtemperatur
- THF = Tetrahydrofuran
- ZT. = Zimmertemperatur

LEBENS LAUF

Dieter FRANZ,

geboren am 23.7.1934 in Berlin,

Vater: Diplom-Ingenieur Prof. Kurt Franz,

Mutter: Elisabeth Franz, geb. Schöne.

1940-1944: Besuch der Grundschule in Falkensee bei Berlin,

1944-1951: Besuch der Oberschule für Jungen in Falkensee,

1951-1952: Besuch der Oberrealschule in Starnberg (Obb),

17.7.1952: Reifeprüfung dortselbst.

Ab Wintersemester 1952/53: Chemiestudium an der
Universität München,

25.5.1956: Diplomchemiker-Vorprüfung,

11.7.1958: Diplomchemiker-Hauptexamen,

September 1958 - Februar 1960: Durchführung der Diplom-
Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt,

März 1960 - April 1962: Anfertigung der Dissertation unter
Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt.

Ab 1.9.1962: wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Lahn)
(Direktor: Prof. Dr. Max Schmidt).

